Untersuchung des Paarpotentials und der parakristallinen Struktur von flüssigem Blei mittels Röntgenweitwinkelstreuung

Inaugural - Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde
– Dr. rer. nat. –
im Fachbereich Chemie
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von

Dipl.-Phys. Bernd Steffen

aus Bad Landeck

1974

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546512_0073

Untersuchung des Paarpotentials und der parakristallinen Struktur von flüssigem Blei mittels Röntgenweitwinkelstreuung

Inaugural - Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde
– Dr. rer. nat. –
im Fachbereich Chemie
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von

Dipl.-Phys. Bernd Steffen

aus Bad Landeck

1. Gutachter: Prof.Dr.R.Hosemann

2. Gutachter: Prof.Dr.H.Bradaczek

Tag der mündlichen Prüfung: 11.11.1974

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

I N H A L T S V E R Z E I C H N I S

		Seite
1.	Einleitung	1
2.	Theoretische Grundlagen zum Streuexperiment	4
3.	Messanordnung	6
4.	Justierung	8
5.	Korrekturen und Normierung	15
6.	Messungen	19
7.	Berechnung der Atomverteilungskurve	24
8.	Paarpotentiale in einatomigen Flüssigkeiten	28
9.	Schmelzwärme und spez. Wärmakapazität	30
10.	Viskosität	36
11.	Die Theorie des idealen Parakristalls	41
12.	Die eindimensionale Näherung	45
13.	Dreidimensionale parakristalline Störungen im kubisch dichtesten Gitter	48
14.	Berechnung der radialen Schwankungsbreiten	52
15.	Die bimodale Fundamentalstatistik	55
16.	Anwendung der Theorie auf flüssiges Pb	61
17.	Die Interpretation der ersten Koordinationsstatistik	69
18.	Zusammenfassung	80
19.	Literaturverzeichnis	85
20.	Anhang	92

1. EINLEITUNG

Die Struktur einatomiger Flüssigkeiten gilt bis heute noch als ungeklärt.
Die zahlreichen Beugungsexperimente mit Röntgen-, Neutronen- und Elektronenstrahlen, die bisher veröffentlicht wurden, liefern immer noch zum Teil stark unterschiedliche Ergebnisse, bedingt durch die chemischen und physikalischen Eigenschaften der Edelgas- und Metallschmelzen (z.B. sehr niedriger oder sehr hoher Schmelzpunkt, hoher Dampfdruck, chemische Agressivität, usw.), die die genaue Durchführung derartiger Experimente erschweren.
Zudem existiert keine allgemeine anerkannte Theorie, die eine mathematische Beschreibung der Flüssigkeitsstruktur in Übereinstimmung mit den experimentellen Daten erlaubt.

Versuche, die Flüssigkeit als verwackeltes Festkörpergitter zu beschreiben, wie sie z.B. von Prins (33), Hosemann (23), Lemm (27), Peemöller (31), Willmann (43) sowie Kaplow (26) unternommen wurden, werden von einem großen Teil der Fachwelt heute abgelehnt, da diese Theorien bisher ein Detail der Atomverteilungskurve (AVK) von Schmelzen, die im Festkörper kubisch flächenzentriert kristallisieren, nicht richtig wiedergeben konnten.
(Die Atomverteilungskurve, die aus der gemessenen Streuintensität durch Fouriertransformation gewonnen werden kann, zeigt mehrere diffuse Maxima. Das Abstandsverhältnis r_2/r_1 der ersten beiden Maxima vom Ursprung ist außerhalb der Meßfehler größer als 1,8. Der Festkörper liefert hier $\sqrt{3} = 1{,}73$).

Statt dieser quasikristallinen Flüssigkeitsmodelle werden heute von vielen Autoren Theorien favorisiert, die aus Paarpotentialen in zum Teil sehr grober Näherung die Flüssigkeitsstruktur zu errechnen gestatten.

Die Annahmen, die dabei gemacht werden, sind der Theorie komprimierter Gase entlehnt, und so ist es auch nicht erstaunlich, daß die Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment in der Nähe des Siedepunktes halbwegs gut ist, bei Annäherung an den Schmelzpunkt jedoch immer schlechter wird. Ein weiterer Nachteil dieser Theorien (z.B. die Percus-Yevick-, hypernetted chain- und Born-Green-Näherung) ist, daß sie eine anschauliche Beschreibung des Schmelzvorganges nicht erlauben.
Ein Vergleich von Festkörper- und Flüssigkeitsstruktur, wie er zur Beschreibung des Schmelzvorganges sicherlich nützlich ist, läßt sich wohl am besten mit Hilfe eines quasikristallinen Strukturmodelles durchführen.
Als Beitrag zur Aufklärung der Struktur einatomiger Flüssigkeiten sowie des Schmelzvorganges sollen daher in dieser Arbeit folgende Aufgaben erfüllt werden:

1. Inbetriebnahme und Justierung eines Röntgendiffraktometers für Flüssigkeitsstrukturuntersuchungen und anschließende Messung der Streuintensität von Blei bei mehreren Temperaturen oberhalb des Schmelzpunktes. (Blei hat mit 328°C einen relativ niedrigen Schmelzpunkt, bis ca 600°C erlaubt der Dampfdruck Messungen an offener Probenoberfläche und die chemischen Eigenschaften erschweren die Messungen nicht allzusehr; ferner kristallisiert Blei kubisch flächenzentriert, ist also als Testobjekt für quasikristalline Modelle geeignet.).

2. Berechnung der Atomverteilungskurve aus der Streuintensität und anschließend der Versuch, aus der Atomverteilungskurve und Festkörperpotentialen physikalische Eigenschaften der

Schmelze zu berechnen.

3. Anpassung der Atomverteilungskurven mit Hilfe der Theorie des Parakristalls von R.Hosemann (18). Untersuchung, ob die Abweichungen im Bereich des zweiten Maximums durch zu grobe Näherungen hervorgerufen werden, und wenn möglich, Beseitigung dieser Diskrepanzen.

2. Theoretische Grundlagen zum Streuexperiment

Nach Zernike und Prins (45), Debye und Menke (8) sowie Warren und Gingrich (41) ist die, von einer einatomigen Flüssigkeit gestreute, korrigierte Intensität gegeben durch

(2.1)

$$I(s) = I_e N f^2 \left[1 + \int_0^\infty 4\pi r^2 (\ddot{\rho}(r) - \rho_o) \frac{\sin(sr)}{sr} dr \right]$$

mit $s = \frac{4\pi \sin \vartheta}{\lambda}$

(ϑ halber Streuwinkel, λ Wellenlänge der benutzten Strahlung).

Ferner bedeuten:

I_e	klassische Streuintensität eines freien Elektrons
N	Zahl der streuenden Atome
f^2	Atomformfaktor
$\ddot{\rho}(r)$	Wahrscheinlichkeit, ein Atom pro Volumeneinheit im Abstand r von einem beliebig herausgegriffenen Bezugsatom zu finden. (Genauer gesagt: $\ddot{\rho}(r)$ ist das Faltungsquadrat der Dichteverteilung der Atomzentren).
ρ_o	mittlere Atomdichte

ρ_o hängt mit der makroskopischen Dichte σ zusammen über:

(2.2)

$$\rho_o = \frac{\sigma \cdot L}{A}$$

(L Lohschmidt-Zahl, A Atomgewicht)

Wählt man I_e als Intensitätseinheit so liefert das Fourierintegraltheorem

(2.3)

$$4\pi r^2 (\rho(r)-\rho_o) = \frac{2r}{\pi} \int_0^\infty s \cdot i(s) \cdot \sin(rs)\, ds$$

wobei

(2.4)

$$i(s) = \frac{I(s)}{N f^2} - 1$$

Aus der gemessenen Streuintensität läßt sich also die Atomverteilungskurve (AVK) $4\pi r^2 \rho(r)$ bestimmen.

3. M E S S A N O R D N U N G

Die Messungen wurden durchgeführt an einem sogenannten Gravitations-symmetrischen-Diffraktometer (GSD) der Firma Seifert (Hamburg).
Während die Präparatoberfläche horizontal liegt, bewegen sich Röntgenröhre und Detektor auf einem Kreis, sodaß für die registrierte Strahlung immer gilt: Einfallswinkel gleich halber Streuwinkel. Hierbei wird näherungsweise das Fokussierungsprinzip nach Bragg - Brentano wirksam. Wie die Abb. (1) weiter zeigt, ist der Quarzmonochromator im Strahlengang hinter das Präparat geschaltet, um die Fluoreszensstrahlung der Probe und weitgehend auch die Comptonstrahlung auszuschalten.

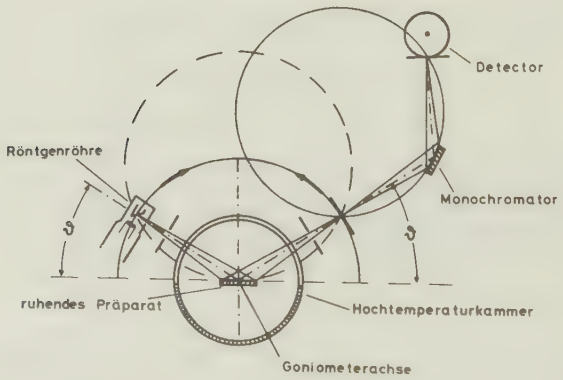

Abbildung (1)

Die vom Monochromator reflektierten Quanten (hier MoK_{α} - Strahlung) werden über einen Szintillationszähler in elektrische Impulse umgewandelt, diskriminiert, gezählt und

über einen Fernschreiber mit Lochstreifenausgabe registriert. Nachdem eine vorgewählte Anzahl von Quanten gezählt, und die zugehörige Messzeit registriert ist, wird das Goniometer um einen vorwählbaren Winkelschritt automatisch weitergefahren. In der neuen Position werden wieder die reflektierten Quanten gezählt, usw..

Die benötigte Step-scan-Automatik wurde von der Firma EFG (Berlin) gebaut und an das GSD angepasst.

Die Hochspannung für die Röntgenröhre lieferte ein hochstabilisierter Generator (Mikro 1011) der Firma Philips.

Zum Aufheizen des Präparates wurde der Ofen von H.Peemöller (32) benutzt. Er ist in (32) ausführlich beschrieben. Die Probentemperatur wurde an der Unterseite des Probentiegels mit Hilfe eines Ni-CrNi-Thermoelements gemessen und über einen Kompensationsschreiber registriert. Die Temperaturschwankungen waren dort kleiner als $10^{o}C$.

Die verwendeten Graphittiegel hatten die Abmessungen 25 x 35mm; der bestrahlte Bereich von ca 15 x 25mm konnte somit näherungsweise als eben betrachtet werden, da der konvex gekrümmte Randbezirk der Schmelze nicht mit erfaßt wurde.

4. J U S T I E R U N G

Im Gegensatz zu der von Peemöller verwendeten Apparatur (31) ist beim GSD eine Justierung mit Hilfe einer, in der Goniometerachse steckenden Justiernadel nicht möglich (die Goniometerachse wird durch das, die Streukammer tragende, Stativ verdeckt). Der Primärstrahl wird also im allgemeinen nicht durch die Goniometerachse laufen, sondern tangential zu einem Kreis um die Goniometerachse, wie in Abb. (2) skizziert.

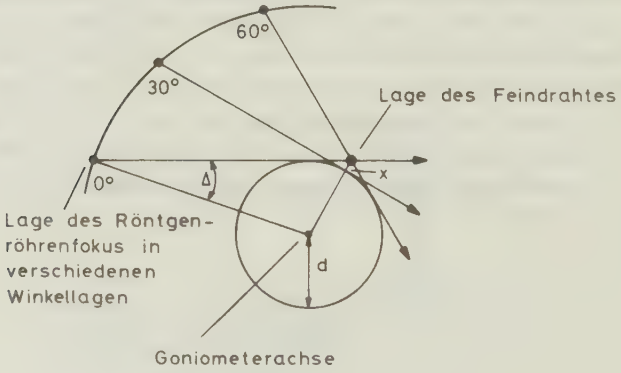

Abbildung (2)

Abb. (2) wurde einer Justieranleitung der Firma Seifert entnommen, worin ein Verfahren angegeben wird, das erlauben soll, die Justierung mit Hilfe von zwei Feindrähten nebst Leuchtschirmen durchzuführen. Um den Abstand Primärstrahl - Goniometerachse kleiner als 0,1 mm zu machen, wird allerdings vom Experimentator verlangt, daß er auf einem Leuchtschirm den Schatten des Feindrahtes auf 0,01 mm genau in die Mitte des Primärstrahls

plazieren kann, indem er das Stativ, das Feindraht und Leuchtschirm trägt, auf einem Hammerschlag - lackierten Rahmen verschiebt.
Da dieses Verfahren sich nicht bewährte, wurde eine eigene Justiermethode entwickelt:

Zunächst wird das Diffraktometer ohne Monochromator mit Hilfe einer Wasserwaage grob waagerecht justiert. Dann wird die Divergenzblende am Detektorarm so verschoben, daß der Primärstrahl in der $\vartheta = 0^{\circ}$Stellung symmetrisch um 0° ist. Abb. (3) zeigt das Primärstrahlprofil nach erfolgter Vorjustierung (dieses Profil bleibt auch nach der Feinjustierung erhalten).

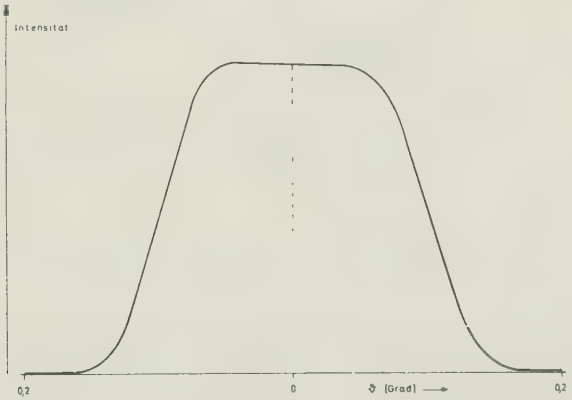

Abbildung (3)

Zur Feinjustierung wird in den Probentiegel Quecksilber gefüllt und darauf ein planparalleles NaCl - Einkristall-Plättchen mit [100] -Orientierung schwimmend gelagert. Auf diese Weise wird eine waagerechte Lage der (100)-Netzebenen erreicht.
Nun wird das Goniometer auf $\vartheta = 7{,}22^{\circ}$ gefahren; dies ist die theoretische Winkellage des NaCl 200-Reflexes

für Mo $K\alpha_1$-Strahlung. Drei in der Höhe verstellbare Füße, auf denen das Goniometer ruht, werden nun solange abwechselnd eingeregelt, bis der Zähler maximale Intensität zeigt. Auf diese Weise wird das Goniometer waagerecht justiert.

Die Justierung Primärstrahl - Goniometerachse wird dann folgendermaßen durchgeführt (s. Abb. (4)):

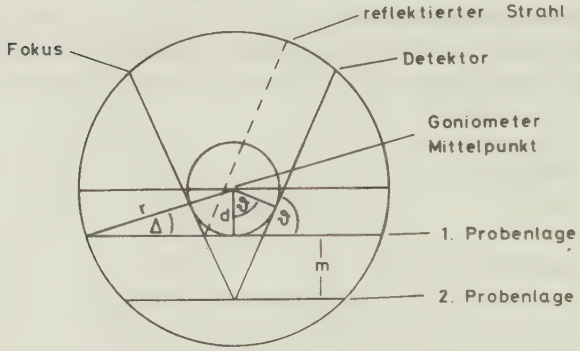

Abbildung (4)

Das Goniometer wird in die 0°-Lage gefahren. Durch synchrone Betätigung der drei Goniometerfüsse wird dieses nun relativ zur Kristalloberfläche angehoben bzw. abgesenkt, bis die registrierte Intensität die Hälfte der freien Primärstrahlintensität beträgt. Die Kristalloberfläche liegt nun mitten im Primärstrahl. Diese Stellung der Goniometerfüsse definiert die in Abb. (4) skizzierte erste Probenlage.
Dann wird das Goniometer auf den theoretischen Reflexionswinkel des NaCl - Kristalls eingestellt.
Zunächst wird man in dieser Stellung nur wenig Intensität messen, da der reflektierte Strahl, wie in Abb. (4) angedeutet, den Detektorspalt verfehlt.

Die drei Goniometerfüße werden nun wiederum in gleicher Weise betätigt und das Goniometer dadurch bezüglich der Kristalloberfläche angehoben oder abgesenkt, bis maximale Intensität erreicht ist. Dies ist die, in der Abbildung als zweite Probenlage bezeichnete Stellung.
Bezeichnet man mit m die Differenz zwischen beiden Probenlagen (also die Höhe, um die das Goniometer angehoben oder abgesenkt werden mußte), und mit Δ den Winkel, um den die $\vartheta = 0^{\circ}$ Lage des Goniometers falsch liegt, so ergibt sich nach Abb. (4) aus

$$\cos\vartheta = \frac{d}{d + m} \qquad \text{und} \qquad d = r \cdot \sin\Delta$$

die Gleichung:

(4.1)

$$m = r \cdot \sin\Delta \left(\frac{1}{\cos\vartheta} - 1 \right)$$

(r=250 mm Goniometerradius, ϑ halber Streuwinkel)

m wird nun für die NaCl h00-Reflexe (200 bis 1200) bestimmt und über $(1/\cos\vartheta - 1)$ aufgetragen.

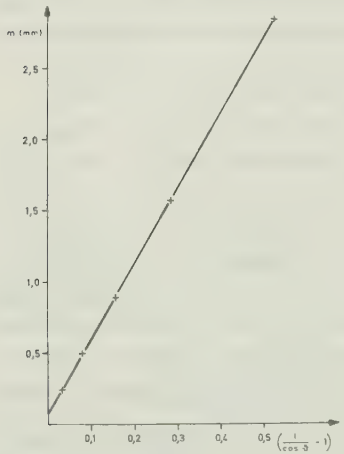

Abbildung (5)

Aus der Steigung der Geraden (Abb. (5)) wird nach (4.1) Δ bestimmt. Die $\vartheta = 0^{\circ}$-Lage wird um Δ korrigiert und die Divergenzblende an der Röntgenröhre so verschoben, daß der Primärstrahl symmetrisch um die neue 0°-Lage ist.
Anschließend wird wieder m für die h00-Reflexe bestimmt, und so die Justierung überprüft.

Anschließend wurde das NaCl-Plättchen auf der Quecksilberoberfläche um 90° und um 180° gedreht und in diesen Stellungen die Justierung überprüft. Es ergaben sich keine nennenswerten Abweichungen.
Nach der Justierung nahm m folgende Werte an:

Reflex	ϑ [Grad]	m [mm]	$\Delta\vartheta$ [Grad]
200	7,22	0,04	< 0,01
400	14,57	0,04	< 0,01
600	22,17	-0,04	< -0,02
800	30,20	-0,02	< -0,015
1000	38,96	0,08	< 0,01
1200	48,99	0,10	< 0,01

$\Delta\vartheta$ ist die Differenz der bei m = 0 gemessenen Reflexionswinkel von den, oben eingetragenen, theoretischen Werten.
Die noch verbleibenden Abweichungen sind wahrscheinlich durch Instabilitäten des Goniometers zu erklären (z.B. durch eine winkelabhängige Belastung der Röntgenröhrenbefestigung durch das Hochspannungskabel und die Kühlwasserschläuche).
Da die Flüssigkeitsinterferenzen jedoch um Größenordnungen breiter sind als Kristallreflexe, können diese Winkelfehler, die ja kleiner als 1‰ sind, vernachlässigt werden.
Vor der, nun fälligen, Justierung des Monochromators wurde zunächst bei einer Röhrenspannung von 20 kV (also gerade bei der Anregungsspannung von MoK_α-Strahlung) am 400-Reflex von NaCl das Röntgenbremsspektrum registriert, um später feststellen zu können, welche Wellenlängen vom Monochromator noch übertragen werden.

Das Goniometer wurde dann in die 400-Reflexionslage für MoK_α gefahren und dort bei 22 kV Röhrenspannung der Monochromator justiert. (Es handelt sich hier um einen Quarzmonochromator vom Johann-Typ für Mo-Strah-

lung; Hersteller: AEG).
Nach der Justierung wurde der 400-Reflex bei 20 kV mit Monochromator vermessen.

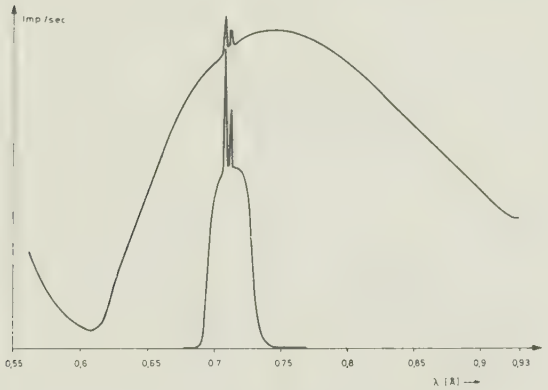

Abbildung (6)

In Abb. (6) ist die Intensitätsverteilung des NaCl 400-Reflexes mit und ohne Monochromator in Abhängigkeit von der Wellenlänge λ dargestellt. λ hängt mit dem Streuwinkel ϑ zusammen über

$$\lambda = \frac{\sin \vartheta}{\sin \vartheta_o} \cdot \lambda_o$$

wobei $\vartheta_o = 14{,}57^\circ$ der 400-Reflexionswinkel für $MoK\alpha_1$-Strahlung mit $\lambda_o = 0{,}7094$ Å ist.

Durch Division der beiden Meßkurven, also

$$\frac{\text{Intensität mit Monochromator}}{\text{Intensität ohne Monochromator}}$$

erhält man die, in Abb. (7) dargestellte Übertragungs-

kurve des Monochromators. Sie wird weiter unten gebraucht, um zu ermitteln, welcher Anteil der vom Präparat ausgehenden Compton-Strahlung noch ins Zählrohr gelangt.

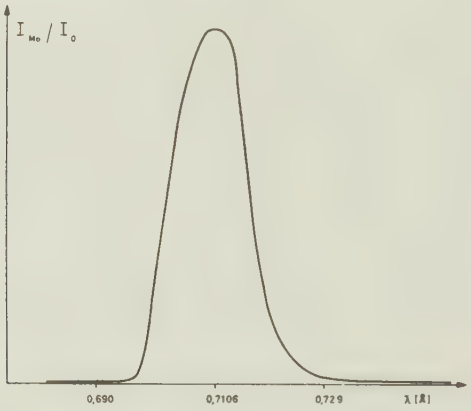

Abbildung (7)

Nach der Justierung des Monochromators wurde mit Hilfe des NaCl-Kristalls noch einmal die Justierung des Goniometers überprüft. Es ergaben sich wiederum keine nennenswerten Abweichungen gegenüber den früheren Daten.

5. Korrekturen und Normierung

Wie bereits dargelegt, läßt sich aus der Streuintensität der Metallschmelze die zugehörige Atomverteilungskurve gewinnen. Zuvor muß die gemessene Intensität allerdings noch korrigiert und normiert werden.

Zunächst wird im allgemeinen der Nulleffekt der Zählapparatur abgezogen. Mit 0,02 Imp/sec betrug dieser allerdings weniger als 1% der niedrigsten gemessenen Intensität und war somit zu vernachlässigen.

Weiterhin ist zu berücksichtigen, daß die Röntgenstrahlen sowohl am Präparat als auch am Monochromator teilweise polarisiert werden. Vor Anwendung der Formeln (2.4) und (2.3), muß die gemessene Intensität also noch durch einen entsprechenden Polarisationsfaktor $P(2\vartheta)$ dividiert werden. Für unsere Anordnung erhält man nach van der Grinten (13):

(5.1)

$$P(2\vartheta) = 1/2 \left[1 + \cos^2 2\varphi \cos^2 2\vartheta\right]$$

ϑ ist der halbe Streuwinkel am Präparat
φ der halbe Streuwinkel am Monochromator.

Eine Korrektur, die die normalerweise winkelabhängige Absorption der Röntgenstrahlen im Präparat berücksichtigt, braucht bei der vorliegenden Anordnung nicht angewendet werden, da der Absorptionsfaktor nach Menke (29) für den Fall, daß der Einfallswinkel am Präparat gleich dem halben Streuwinkel ist, über den gesamten Winkelbereich eine Konstante liefert. Diese Konstante wird später bei der Normierung mit eliminiert.

Die im Präparat erzeugte, inkohärente Comptonstrahlung wird teilweise mitgemessen. Ihre Wellenlänge beträgt:

(5.2)

$$\lambda = \lambda_o + 2\lambda_c \sin^2 \vartheta$$

Hierbei ist λ_o die Wellenlänge der einfallenden Strahlung, $\lambda_c = 0{,}0243$ Å die Comptonwellenlänge des Elektrons, ϑ halber Streuwinkel.
Die relativistisch korrigierte Comptonintensität für Pb in Abhängigkeit von s, wie sie im Sagel (46) tabelliert steht, zeigt Abb. (8).

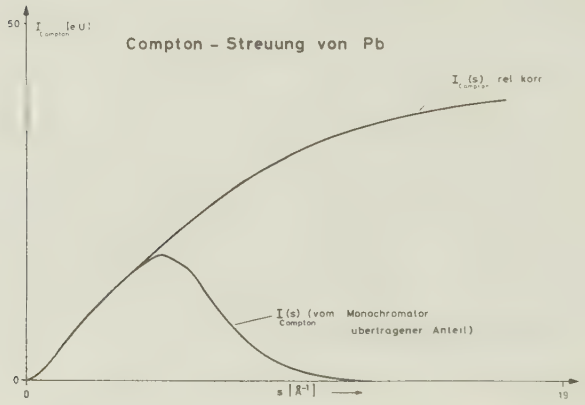

Abbildung (8)

Multipliziert man nun diese Intensitätskurve mit den zugehörigen Werten aus der Übertragungskurve des Monochromators (das Maximum der Übertragungskurve wurde auf 1 normiert), so ergibt sich der in Abb. (8) dargestellte Anteil der Comptonstrahlung, der vom Monochromator übertragen wird. Die Wellenlänge, für die jeweils das relative Reflexionsvermögen des Monochromators aus dessen Übertragungskurve bestimmt wird, berechnet sich aus Glchg. (5.2) mit $\sin\vartheta = s\lambda_o/4\pi$ zu

$$\lambda = \lambda_o + 2\,\lambda_c\, s^2 \cdot (\lambda_o / 4\pi)^2$$

Die Comptonintensität, die für Pb ohnehin schon klein gegen die kohärent gestreute Intensität ist (s. Abb. (9)), wird durch den Monochromator nun soweit geschwächt, daß ihr ins Zählrohr gelangender Anteil über den gesamten Messbereich weniger als 1% der kohärenten Streuintensität ausmacht.

Eine Comptonkorrektur braucht also nicht durchgeführt zu werden.
Die korrigierte Streuintensität liegt nun in willkürlichen Einheiten vor. Um die AVK berechnen zu können, müssen wir die Streuintensität noch auf das Streuvermögen eines freien Atoms in Elektroneneinheiten (Streuintensität eines freien Elektrons) normieren. Den Normierungsfaktor F erhält man nach Hosemann (16) aus:

(5.3)

$$F \cdot \int_0^\infty s^2 \, I(s) \, ds = \int_0^\infty s^2 \, f^2(s) \, ds$$

wobei $f^2(s)$ der Atomformfaktor ist.
Zwar werden die Intensitätskurven nicht bis $s=\infty$ sondern nur bis zu einem s_{max} gemessen, jedoch hat die Flüssigkeitsstruktur die Eigenschaft, daß die Oszillationen der Streuintensität schnell abklingen, sodaß für genügend große s-Werte gilt:

(5.4)

$$F \, s^2 \, I(s) = s^2 \, f^2(s)$$

Es genügt also, die Normierungsintegrale (5.3) bis s_{max} (in dieser Arbeit $s_{max} \approx 12{,}5$ Å^{-1}) zu berechnen.
Das für (2.3) benötigte i(s) erhält man schließlich aus:

(5.5)

$$i(s) = I^{KN}(s) / f^2 - 1$$

I^{KN}, die korrigierte und normierte Streuintensität, ist in Abb. (9) am Beispiel von Pb (550°C) dargestellt.

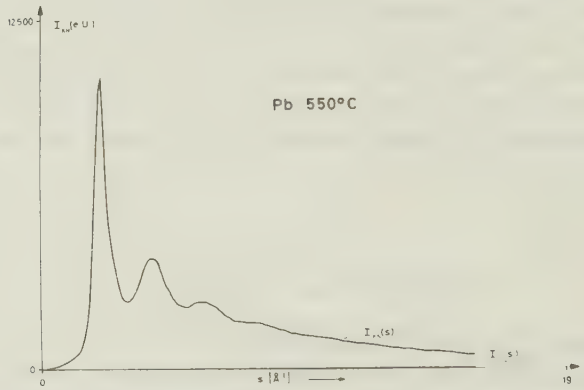

Abbildung (9)

6. MESSUNGEN

In unserem Labor wurden von H.Peemöller (31) bereits sorgfältige Messungen an Quecksilber durchgeführt. Seine Apparatur war selbstgebaut und arbeitete nach dem gleichen Prinzip wie das GSD.
Um einen weiteren Hinweis auf die Güte der Justierung des GSD zu erhalten, wurde zunächst ebenfalls Quecksilber vermessen und das Ergebnis mit Peemöllers Streukurven verglichen. Abb. (10) zeigt die Ergebnisse beider Autoren. Die Übereinstimmung ist gut.

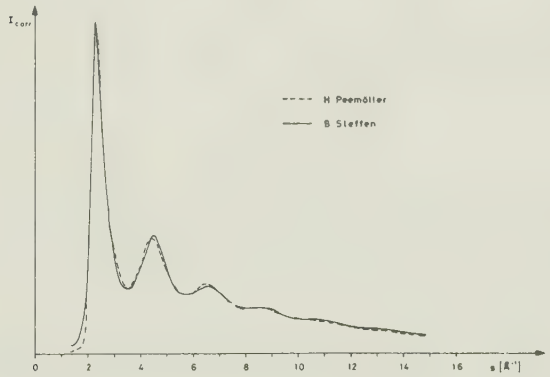

Abbildung (10)

Anschließend wurde die Streuintensität von 99,99%igem Blei der Firma Degussa bei 550°C gemessen (Messungen bei höherer Temperatur waren nicht möglich, da dann wegen des hohen Dampfdrucks von Pb die gekühlten Fenster der Streukammer beschlagen).
Als Schutzgas wurde ein Gemisch von 90% Helium und 10% Wasserstoff verwendet. Die Probe wurde zunächst auf ca 700°C hochgeheizt, um die Oxydhaut zu entfernen, und anschließend auf 550°C eingeregelt.
Röhrenspannung und -strom waren 50 kV, 20 mA.

Der vermessene Winkelbereich ging von $\vartheta = 3{,}5^\circ$ bis ca 60° (entsprechend $s = 1{,}2\ \text{Å}^{-1}$ bis ca 15Å^{-1}).
Die Anfangsschrittweite in ϑ betrug bei der ersten Messung $0{,}1^\circ$, bei der zweiten Messung $0{,}05^\circ$.
Die Schrittweite wurde bei $\vartheta \approx 35^\circ$ auf $0{,}5^\circ$ erhöht.
Die Impulsvorwahl betrug 1000 Imp., entsprechend einem statistischen Fehler von ca 3% für jeden Messpunkt.
Mit Hilfe eines Algol-Programma wurde per Computer (ICL 1909) eine erste Glättung der Messkurven durchgeführt. Die Messkurve wurde dabei stückweise durch Parabeln angepasst und gleichmäßig in s gerastert.
Ebenfalls mit Hilfe des Computers wurden dann die beiden Kurven gemittelt und, nach erfolgter Polarisationskorrektur, parabolisch auf $s=0$ extrapoliert.
Abb. (9) zeigt die, auf diese Weise erhaltene Kurve.
Durch die oben genannte Prozedur des Glättens und Mittelns wird der statistische Fehler pro Kurvenstützpunkt auf ca 1% herabgesetzt (für jeden Stützpunkt der resultierenden Kurve wurden ungefähr zehn Originalmesspunkte verwendet).
Die gemittelte Kurve wurde anschließend (ebenfalls auf der ICL 1909 im Fritz-Haber-Institut) nach dem oben beschriebenen Verfahren normiert. Hierzu wurden die nach dem Hartree-Fock-Modell berechneten Atomformfaktoren von Cromer und Mann (6) verwendet.
Die Werte für die Dispersionskorrektur wurden der Arbeit (7) von Dauben und Tempelton entnommen.
Die normierte Streuintensität wurde nun durch f^2 dividiert, und dann vom Computer in der Form

$$i(s) = I^F / f^2 - 1$$

ausgegeben. Diese Kurve wurde dann noch einmal von Hand geglättet.
Hierbei zeigte sich, daß eine Auswertung der Kurve

für $s > 12{,}5\ \text{Å}^{-1}$ nicht sinnvoll war, da die statistischen Intensitätsschwankungen keine Aussagen über den Verlauf von i(s) mehr zuließen.
Die statistischen Fehler in I(s) wirken sich für i(s) bei großen s-Werten natürlich viel stärker aus als bei kleineren s-Werten, da sich I(s) für wachsende s immer mehr f^2 annähert. Eine Erhöhung der Genauigkeit ist hier nur durch eine erhebliche Verlängerung der Messzeiten erreichbar, die aber ihrerseits wieder neue Fehlerquellen (Verdampfen, Oxydation, etc.) begünstigt.
Abb. (11) zeigt das geglättete i(s) für Pb bei 550°C.

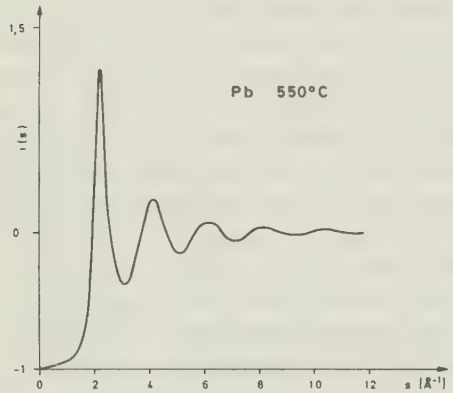

Abbildung (11)

Versuche, Blei bei 350°C und 450°C unter den gleichen Bedingungen zu vermessen, schlugen zunächst fehl, da das Schutzgasgemisch (90% He, 10% H_2) die Oxydation der Probenoberfläche nun nicht mehr verhindern konnte. Eine Nachreinigung des Gasgemisches blieb ebenso erfolglos, wie Versuche , mit Hilfe eines an die Streukammer nun angeflanschten Gummihand-

schuhs sowie eines Edelstahlschabers die Oberfläche der Probe im schmelzflüssigen Zustand mechanisch zu säubern. Der in der Kammer vorhandene (und evtl. durch kleine Lecks nachdiffundierende) Sauerstoff konnte mit einer Wasserstoffkonzentration von 10% bei diesen Temperaturen nicht mehr unschädlich gemacht werden. Es wurde daher im folgenden mit reinem Wasserstoff gearbeitet.

Für jede der beiden Temperaturen wurde dreimal die Streuintensität von $\vartheta = 3{,}5^\circ$ bis ca 60° gemessen (Impulsvorwahl 1000 Imp.). Die Anfangsschrittweite in ϑ betrug $0{,}05^\circ$ und wurde bei $\vartheta \approx 30^\circ$ auf $0{,}1^\circ$ erhöht. Jede Messung dauerte ca 70 Stunden. Zwischen den Messungen wurde jeweils die Temperatur erhöht, um den möglicherweise inzwischen eingedrungenen Sauerstoff zu entfernen (die Oberfläche der Schmelze war auch nach den Messungen noch spiegelblank, lediglich am Rand der Probe zeigten sich erste Oxydflecken), und anschließend wieder auf die gewünschte Temperatur heruntergeregelt. Ferner wurde die Primärstrahlsymmetrie und die Konstanz der Primärintensität (über ca 2 Stunden) überprüft.
Nach Abschluß der Messungen an Blei wurde noch einmal mit dem NaCl-Kristall auf Quecksilber die Justierung des Goniometers überprüft. Es ergaben sich keine nennenswerten Abweichungen.
Die Streukurven von Blei bei $350^\circ C$ und $450^\circ C$ wurden ebenfalls maschinell geglättet, gemittelt, korrigiert, normiert und per Hand geglättet. Auch hier war eine Auswertung nur bis $s = 12{,}5 Å^{-1}$ möglich.
Die Abb. (12) und (13) zeigen i(s) von Pb für $350^\circ C$ und $450^\circ C$.

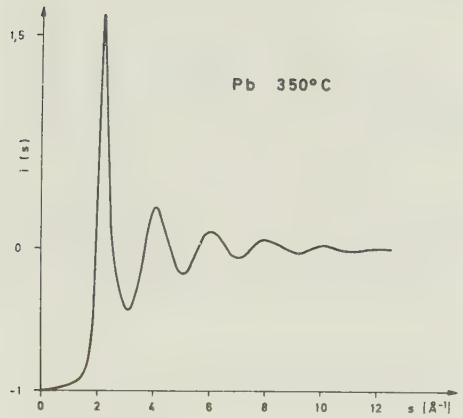

Abbildung (12)

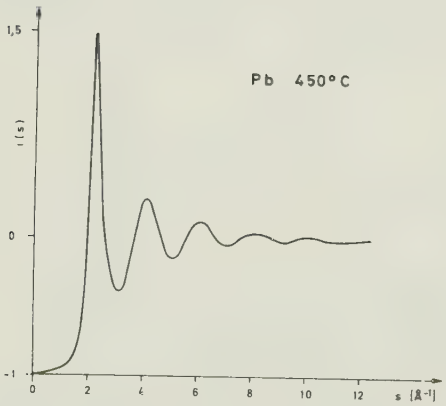

Abbildung (13)

7. Berechnung der Atomverteilungskurven

Die i(s)-Kurven für die drei Temperaturen wurden nach Glchg. (2.3) Fourier-transformiert. Die resultierenden $4\pi r^2 (\rho(r) - \rho_o)$ - Kurven zeigten jedoch noch Wellungen durch den Abbrucheffekt, d.h. dadurch , daß die Transformation nicht bis $s = \infty$, sondern nur bis 12,5 $\mathring{A}^{-1}$ durchgeführt wurde. Wie Hosemann, Lemm und Krebs (17) gezeigt haben, bewirkt dieser Abbruch bei s_{max} im Intensitätsraum eine Faltung von $r(\rho(r) - \rho_o)$ mit der Funktion

$$\frac{\sin (s_{max} \cdot r)}{\pi r}$$

im Ortsraum.

Um diese Oszillationen zu entfernen, wurden die $4\pi r^2 (\rho(r) - \rho_o)$ - Kurven von Hand geglättet, dann zurücktransformiert, und mit den Messkurven verglichen. Wie die Abb. (14), (15) und (16) zeigen, stimmen die Kurven gut überein; beim Glätten im Ortsraum wurden also keine wesentlichen Fehler gemacht.

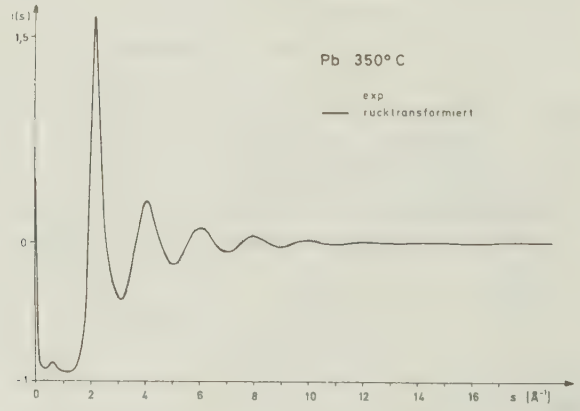

Abbildung (14)

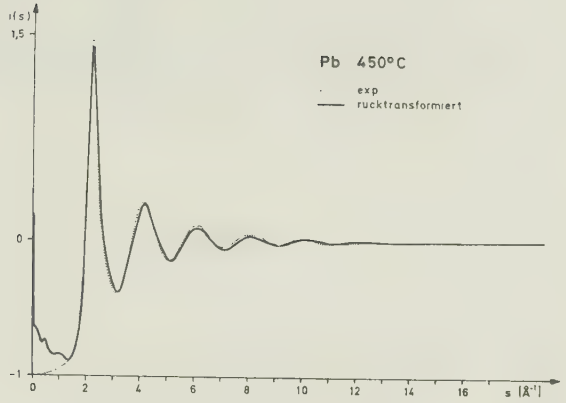

Abbildung (15)

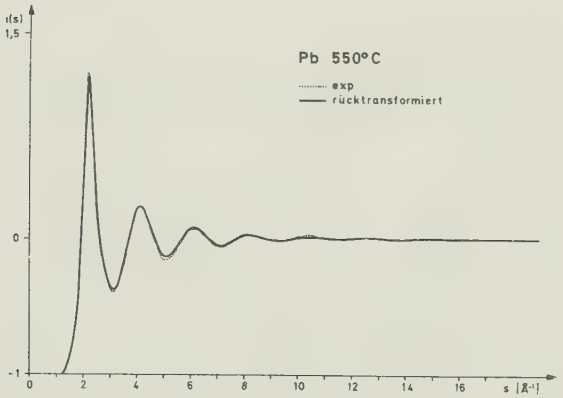

Abbildung (16)

Abb. (17) zeigt $4\pi r^2(\rho(r) - \rho_o)$ für Blei bei 350, 450 und 550°C. Wie man sieht, findet mit steigender Temperatur keine Verschiebung der Maxima und Minima statt, sondern lediglich eine zunehmende Dämpfung. Nur das erste Maximum verschiebt sich etwas zu kleineren r-Werten und wird asymmetrischer.

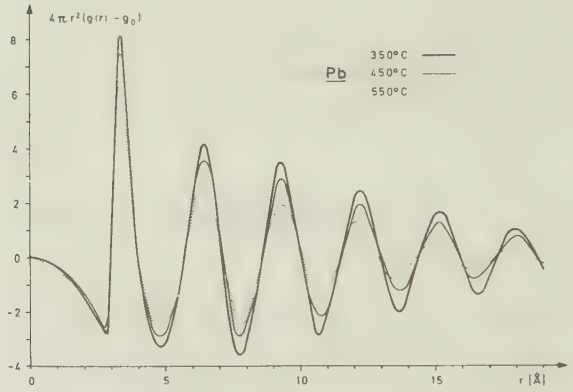

Abbildung (17)

Den Vergleich der eigenen AVK bei 350°C mit den Ergebnissen anderer Autoren zeigt Abb. (18).

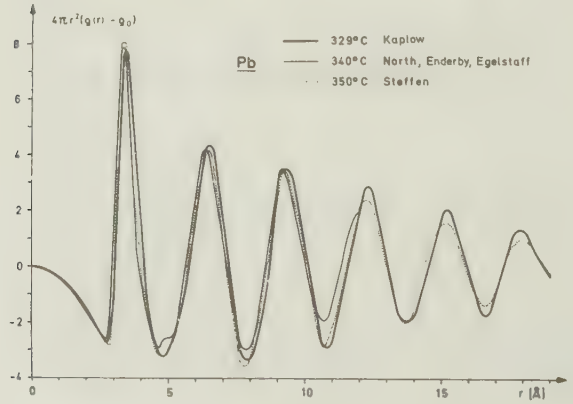

Abbildung (18)

Die vorliegende Messung ist ungefähr das Mittel der beiden anderen. Im Bereich des ersten Maximums ist die Übereinstimmung mit den Neutronenmessungen von North, Enderby und Egelstaff (30) besser als mit der entsprechenden Röntgenmessung von Kaplow (26).

8. Paarpotentiale in einatomigen Flüssigkeiten

In den letzten Jahren wurde von anderen Autoren (Johnson et al. (24)) versucht, aus der gemessenen Intensitätsverteilung das effektive Paarpotential für einatomige Flüssigkeiten zu berechnen. Johnson et al. taten dies nach der Born-Green- und der Percus-Yevick-Näherung für die Schmelzen von Li, Na, K, Rb, Cs, Hg, Al, Pb sowie Ar.
Sie erhielten für die Metalle oszillierende Potentiale des Typs, wie sie von Harrison (15) nach der Pseudopotential-Theorie berechnet wurden, für Ar dagegen ein nicht oszillierendes Potential vom Lennard-Jones-Typ. Viskosität und Oberflächenspannung, die sie mit Hilfe dieser Potentiale berechneten, stimmen gut mit den experimentellen Werten überein. Die innere Energie der Metallschmelzen jedoch ergibt sich ungefähr um einen Faktor 100 zu klein.

Ein Versuch von Ruppersberg (35), die Ergebnisse von Johnson et al. am Beispiel Al zu verifizieren, schlug fehl.
Ebenso liefern auch die entsprechenden Rechnungen von Ballentine und Jones (1) stark abweichende Ergebnisse für K und Rb.
Strong und Kaplow (38) haben gezeigt, daß sich für verschiedene Potentialtypen (darunter auch ein oszillierendes) nach der Percus-Yevick- und der Hypernetted chain-Theorie praktisch immer die gleiche Atomverteilungskurve ergibt (die Potentiale wurden so angepasst, daß das erste Maximum der Atomverteilungskurve immer die gleiche Höhe hatte). Sie stellten sogar fest, daß es nicht einmal möglich war, aus den theoretischen Intensitätswerten (diese Werte waren vierstellig) die hineingesteckten Potentiale wieder herauszurechnen.
Da der physikalische Sinn der so berechneten Potentiale also etwas fragwürdig ist, wird in der vorlie-

genden Arbeit darauf verzichtet, dieses Verfahren auch auf die eigenen Pb-Messungen anzuwenden. Vielmehr soll versucht werden, in der Literatur bereits vorhandene, effektive Festkörper-Paarpotentiale auf ihre Gültigkeit, auch über den Schmelzpunkt hinaus, zu testen, indem aus ihnen experimentell zugängliche Größen berechnet werden, nämlich die Schmelzwärme Q_m, die spezifische Wärmakapazität c_p der Schmelze, die Viskosität μ sowie die Aktivierungsenergie E_μ für viskoses Fließen und die Oberfächenspannung γ.

Für die Rechnungen wird zunächst ein Morsepotential der Form

(8.1)

$$\phi(r) = E_o \{(1 - e^{-a(r-r_o)/r_o})^2 - 1\}$$

benutzt.
Hierbei ist E_o die Tiefe des Potentialminimums, r_o die Lage desselben und a ein Parameter, der die Flankensteilheit bestimmt.
Die Parameter wurden für festes Blei von Girifalco und Weizer (14) ermittelt. Sie errechneten aus den experimentellen Werten der Kompressibilität, der Sublimationsenergie und der Gitterkonstanten bei 0^oK folgende Werte:

$$E_o = 0{,}2348 \text{ eV}$$

$$a = 4{,}419$$

$$r_o = 3{,}733 \text{ Å}$$

Für die elastischen Konstanten des Pb-Gitters errechneten Girifalco und Weizer mit diesen Parametern Werte, die zufriednstellend mit den experimentellen Werten übereinstimmen.

9. Schmelzwärme und spezifische Wärmekapazität

Die potentielle Energie eines Ensembles von Atomen ist gegeben durch

(9.1)
$$\Phi = \frac{1}{2} \sum_i \sum_j \phi(\underline{r}_i - \underline{r}_j)$$

$\underline{r}_i$, $\underline{r}_j$ sind die Ortsvektoren der Atomlagen. Falls $\phi(r)$ rotationssymmetrisch ist, kann die Doppelsumme durch ein einfaches Integral ersetzt werden

(9.2)
$$\Phi = \frac{1}{2} N \int_0^\infty \phi(r)\, 4\pi r^2\, \rho(r) dr$$

bzw.

(9.3)
$$E = \frac{\Phi}{N} = \frac{1}{2} \int_0^\infty \phi(r)\, 4\pi r^2 \rho\,(r) dr$$

(N Anzahl der Atome, E potentielle Energie pro Atom) $\rho(r)$ ist hierbei die bereits bekannte Atomdichteverteilung.

Nimmt man nun an, daß die kinetische Energie der Atome sich beim Schmelzen nicht wesentlich ändert, so sollte die Differenz von potentieller Energie pro Atom kurz unter dem Schmelzpunkt E_{sol} und potentieller Energie pro Atom kurz über dem Schmelzpunkt E_{liq} die Schmelzwärme ergeben.

Zur Berechnung von E_{sol} wurde die experimentelle Atomverteilungskurve für Pb bei 325°C von Kaplow et al. (25) benutzt. (Eigene Messungen an Blei im festen Zustand liegen nicht vor).

Zur Bestimmung von E_{liq} wurde die eigene AVK bei 350°C benutzt.

Die Integration (9.3) wurde nicht von r=0 bis r=∞ durchgeführt, sondern von einer unteren Integrationsgrenze r_a (≥ 2,8 Å) bis r = 19 Å.

(9.4)
$$\text{Also} \quad E = \frac{1}{2} \int_{r_a}^{19\text{Å}} \phi(r)\, 4\pi r^2 \rho(r) dr$$

Dieser Bereich ist ausreichend, da bei 19 Å das Potential auf Null abgeklungen ist, und unterhalb 2,8 Å theoretisch $\rho(r)=0$ sein sollte (die experimentelle AVK zeigt für kleine r-Werte natürlich immer geringe Abweichungen von Null, bedingt durch Meß- und Transformationsfehler). Für r_a wurden fünf verschiedene Werte an der linken Flanke des ersten Maximums der AVK gewählt, um den Einfluß von Ungenauigkeiten in diesem Gebiet besser zu erkennen.
Es ergaben sich folgende Werte für E_{sol}, E_{liq} und $\Delta E = E_{liq} - E_{sol}$:

r_a [Å]	2,8	2,9	3,0	3,1	3,2
$-E_{sol}$ [eV/Atom]	1,85	1,87	1,88	1,90	1,91
$-E_{liq}$ [eV/Atom]	1,65	1,66	1,68	1,71	1,73
ΔE [eV/Atom]	0,20	0,21	0,20	0,19	0,18

Es zeigt sich, daß die potentiellen Energien und ihre Differenz ziemlich unempfindlich auf r_a reagieren. Ungenauigkeiten der AVK in diesem Gebiet wirken sich also nur sehr schwach auf das Ergebnis aus.

Nach Kittel (48) beträgt die Sublimationswärme bei 0^oK für Pb 2,04 [eV/Atom]. Für 25^oC liefert das CRC-Handbuch (4) eine Sublimationswärme von 2,02 [eV/Atom] . Da die zugeführte Wärmeenergie (die Differnz dieser beiden Werte) zur Hälfte als potentielle Energie vorliegt, ergibt sich für 25^oC eine potentielle Energie des Festkörpers von 2,03 [eV/Atom] . Bei Erhöhung der Temperatur um 300^oC auf 325^oC wird eine potentielle Energie von ca $(3/2)k_B\Delta T$ (k_B Boltzmannkonstante), also ungefähr 0,03 [eV/Atom] zugeführt. Die potentielle Energie sollte kurz unterhalb des Schmelzpunktes also den Betrag

$$-E_{sol}^{exp} = 2{,}00 \text{ [eV/Atom]}$$ haben.

Der aus dem Potential berechnete Wert ($-E_{sol}$) liegt also unterhalb des Schmelzpunktes bereits um mehr als 0,1 [eV/Atom] zu niedrig gegenüber dem experimentellen Wert. Prozentual ist diese Abweichung zwar gering, doch zeichnet sich hier schon ein Effekt ab, der, wie weiter unten näher erläutert wird, auf eine Konfigurationsabhängigkeit des Potentials schließen läßt.
Da sich an der Struktur des Festkörpers mit steigender Temperatur nur sehr wenig ändert, wird auch der Fehler, den man durch die Annahme eines strukturunabhängigen Potentials macht, sich bei der Berechnung der potentiellen Energie nur relativ wenig auswirken.
Wesentlich stärker muß sich dieser Fehler bei der Berechnung von Energiedifferenzen, wie z.B. der Schmelzwärme, bemerkbar machen.
Die experimentelle Schmelzwärme beträgt nach Cordoba und Brooks (5):

$$\Delta E^{exp} = 0{,}05 \ [\text{eV/Atom}]$$

Der mit dem Morsepotential berechnete Wert $\Delta E = 0{,}2$ [eV/Atom] weicht vom experimentellen Wert um einen Faktor 4 ab. Wie erwartet wirkt sich die Annahme eines unveränderten Paarpotentials also bei der Berechnung der Schmelzwärme katastrophal aus.
Daß diese starke Abweichung nicht auf die Form des verwendeten Potentials zurückzuführen ist, wird durch folgende Überlegung deutlich:
Falls das Potential sich am Schmelzpunkt nicht ändert, läßt sich die Schmelzwärme auch darstellen als das Integral über das Produkt von $\phi(r)$ und der Differenz der AVK's dicht unter- und oberhalb des Schmelzpunktes. Abb. (18) zeigt neben dem Morsepotential und der Differenz der Atomverteilungskurven auch ΔE als Funktion der oberen Integrationsgrenze (die untere Integrationsgrenze ist hier $r_u = 3$ Å).

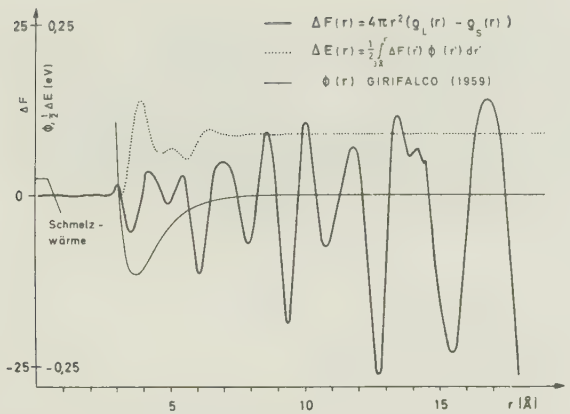

Abbildung (19)

Wie man sieht, wird der größte Anteil der Schmelzwärme ducrh die Dämpfung des ersten Maximums der AVK (bei ca 4 Å) am Schmelzpunkt geliefert. Ein weiterer positiver Anteil kommt bei ca 6 Å hinzu.

Macht man das Potential nun schmaler, so wächst der 4 Å-Anteil und der 6 Å-Anteil nimmt ab. Umgekehrt sind die Verhältnisse, wenn man ein breiteres Potential verwendet.
Eine Änderung der Potentialform sollte also auf die Schmelzwärme keinen wesentlichen Einfluß haben, solange angenommen wird, daß das Potential unter- und oberhalb des Schmelzpunktes das gleiche bleibt.
Zu diesem Ergebnis führten auch Versuche, die Schmelzwärme mit Hilfe von Mie-Potentialen zu berechnen. Obwohl die Parameter über einen großen Bereich, wie er bei Drechsler und Nicholas (9) für das kubisch dichteste Gitter angegeben ist, variiert wurden, ergab sich für die Schmelzwärme stets ca 10% der potentiellen Festkörperenergie, statt der gemessenen 2,5%.

Die Ursache für diese Abweichung ist also nicht in der Form des Potentials zu suchen.

Einen weiteren Hinweis auf die Strukturabhängigkeit des effektiven Paarpotentials liefert auch der Versuch, mit dem unveränderten Morsepotential die spezifische Wärmekapazität der Schmelze zu berechnen: Sei E_1 die potentielle Energie der Schmelze bei der Temperatur T_1 und E_2 die Energie bei T_2, so erhält man für die spezifische Wärmekapazität c:

(9.5)

$$c \approx \frac{E_2 - E_1}{T_2 - T_1} + \frac{3}{2} k_B$$

$k_B = 8{,}617 \cdot 10^{-5}$ [eV/°K] ist die Boltzmann - Konstante. Die potentiellen Energien bei 350°C, 450°C und 550°C sowie $\Delta E' = E(450°C) - E(350°C)$ und

$$\Delta E'' = E(550°C) - E(450°C)$$

errechnen sich für die verschiedenen r_a zu:

r_a [Å]		2,8	2,9	3,0	3,1	3,2
-E (350°C)	[eV/Atom]	1,65	1,66	1,68	1,71	1,73
-E (450°C)	[eV/Atom]	1,59	1,61	1,64	1,67	1,69
-E (550°C)	[eV/Atom]	1,54	1,55	1,58	1,63	1,65
$\Delta E'$	[eV/Atom]	0,06	0,05	0,04	0,04	0,04
$\Delta E''$	[eV/Atom]	0,05	0,06	0,04	0,04	0,04

nach Gleichung (9.5) erhält man also für c:

$$c \approx 5 \cdot 10^{-4} + 1{,}3 \cdot 10^{-4} = 6{,}3 \cdot 10^{-4} \text{ [eV/(°K Atom)]}$$

Nach Cordoba und Brooks (5) beträgt der experimentelle Wert

$$c_{exp} = 2{,}86 \cdot 10^{-4} \left[eV/(^{o}K \text{ Atom}) \right]$$

also ungefähr 3 k_B.
Auch hier liefert das Morsepotential einen zu grossen Wert für die Änderung der potentiellen Energie.

10. Viskosität und Oberflächenspannung

Nach der Theorie von Born und Green (3) ergibt sich für die Viskosität

(10.1)

$$\mu = \frac{1}{30} \rho_o \left(\frac{m}{k_B T} \right)^{1/2} \int_0^\infty 4\pi r^4 \rho(r) \phi'(r) dr$$

wobei ρ_o die mittlere Atomdichte, $m=A/(6{,}025 \cdot 10^{23})$ die Atommasse (A Atomgewicht), k_B die Boltzmann - Konstante und T die absolute Temperatur ist. $\phi'(r)$ ist die Ableitung von $\phi(r)$ nach r.

Nach Green (12) errechnet sich die Oberflächenspannung zu:

(10.2)

$$\gamma = \frac{1}{32} \rho_o \int_0^\infty 4\pi r^4 \rho(r) \phi'(r) dr$$

Aus diesen beiden Gleichungen folgt

(10.3)

$$\frac{\gamma}{\mu} \cdot \left(\frac{A}{T} \right)^{1/2} = \frac{15}{16} \left(k_B \, 6{,}025 \cdot 10^{23} \right)^{1/2}$$

$$= 8{,}7 \cdot 10^3 \quad \left[(\mathrm{erg/g\ ^oK})^{1/2} \right]$$

$\frac{\gamma}{\mu} \cdot \left(\frac{A}{T}\right)^{1/2}$ sollte also für alle Metalle den gleichen Wert haben.
Um zu demonstrieren, in welchen Grenzen die Theorie von Born und Green auf flüssige Metalle anwendbar ist, sind in der folgenden Tabelle (1) die nach Gleichung (10.3) berechneten Werte für eine Reihe von Metallen an ihrem Schmelzpunkt (T_m) zusammengestellt.

Da die in der Literatur angegeben Werte für Viskosität und Oberflächenspannung stark streuen (wie am Beispiel Aluminium zu sehen), ist die Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment als gut genug anzusehen.

	T_m[°K]	A	μ [10^{-2} P]	γ [dyn cm^{-1}]	$\frac{\gamma}{\mu}(\frac{A}{T})^{1/2}$ [10^3 (erg/g °K)$^{1/2}$]
Li	453	6,94	0,59	389	8,2
Na	371	23	0,68	200	7,3
K	343	39,1	0,51	86	5,7
Al	973	27	2,9 [1,1]	520 [914]	3 [13]
Cu	1357	63,5	4,1	1350	7,1
Ag	1234	108	3,6	930	7,6
Au	1336	197	5,4	1130	8,1
Pb	600	207	2,2	440	11

Tabelle (1)

Nach Glchg. (10.1) wurde die Viskosität für die drei Temperaturen und verschiedene untere Integrationsgrenzen r_a berechnet:

	r_a [Å]	2,8	2,9	3,0	3,1	3,2
350°C	μ [cP]	2,2	2,3	2,5	3,1	4,0
450°C	μ [cP]	2,0	2,1	2,3	2,9	3,8
550°C	μ [cP]	1,8	1,8	2,1	2,8	3,6

Der experimentelle Wert bei 350°C beträgt nach Schenk, Frohberg und Hoffmann (36)

$$\mu_{exp} = 2,2 \text{ [cP]}$$

Die Übereinstimmung zwischen experimenteller und aus $\rho(r)$ errechneter Viskosität ist also sehr gut. Entsprechend gut ist auch die Übereinstimmung von errechneter Oberflächenspannung (350 $[Dyn \cdot cm^{-1}]$) und experimenteller (440 $[Dyn \cdot cm^{-1}]$).
Allerdings scheinen Viskosität und Oberflächenspannung nicht sehr stark auf die Form des Potentials zu reagieren, wie die bereits erwähnten Ergebnisse (mit oszillierenden Potentialen) von Johnson at al. (24) zeigen.

Mit Hilfe der Viskositätswerte bei den drei Temperaturen lässt sich nach

(10.4)

$$\mu = Be^{Q_\mu/RT} \quad \text{(siehe auch Schenk et al. (36))}$$

die Aktivierungsenergie für viskoses Fließen Q_μ bestimmen.
Sei μ_1 die Viskosität bei der Temperatur T_1 und μ_2 die bei der Temperatur T_2, so erhält man

(10.5)

$$Q_\mu = \frac{R \ln \frac{\mu_1}{\mu_2}}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}}$$

Mit den Werten von μ für $r_a = 2{,}8$ Å bei den drei Temperaturen erhält man dann:

$$Q_\mu \ (350^\circ C - 450^\circ C) = 1{,}2 \text{ kcal/Mol}$$
$$Q_\mu \ (450^\circ C - 550^\circ C) = 1{,}3 \text{ kcal/Mol}$$

Der experimentelle Wert beträgt ca 2,3 kcal/Mol.

Auch hier ist die Übereinstimmung angesichts der Streuung der Literaturwerte als gut zu bezeichnen.

Im Ganzen lässt sich sagen, daß das Morsepotential nach Girifalco eine gute Näherung für das effektive Paarpotential in Blei auch über den Schmelzpunkt hinaus ist, falls man γ, μ und Q_μ berechnen will. Auf diese Werte haben Änderungen des Potentials in weiten Grenzen keinen großen Einfluss.

Anders sieht es allerdings aus, wenn man versucht, die Schmelzwärme und die spezifische Wärmekapazität der Schmelze zu berechnen. Nimmt man an, daß die sich hier ergebenden starken Abweichungen von den experimentellen Werten (300% und 100%) nicht auf unerkannte systematische Fehler der AVK's zurückgeführt werden können, so bleiben nur noch die Möglichkeiten, daß entweder die Form des Morsepotentials falsch ist, oder daß die Annahme eines strukturunabhängigen Potentials falsch ist. Die erste Möglichkeit ist praktisch auszuschließen, da die Schmelzwärme, wie weiter oben gezeigt, auf die Form des Potentials nur sehr schwach reagiert.
Für die zweite Möglichkeit spricht folgende Betrachtung:
Das verwendete Morsepotential hat eine "Tiefe" von 0,2348 [eV] . Die Dissoziationsenergie eines zweiatomigen Moleküls müßte, wenn das Potential bis in den Gaszustand unverändert erhalten bleibt, 1/2 E_o pro Atom, also ungefähr 0,12[eV/Atom] betragen. Gemessen wurde jedoch 0,84 [eV/Atom] (CRC-Handbuch (4)), also etwa das siebenfache.
Dies wird verständlich, wenn man (stark vereinfacht) annimmt, daß die Bindungselektronen, die in Festkörper und Schmelze mehrere Atome binden, sich im zweiatomigen Molekül zum großen Teil auf nur einen Nachbarn konzentrieren.

Es scheint so, daß die Strukturabhängigkeit des Potentials sich bereits in Festkörper und Schmelze zeigt (verstärkt natürlich am Schmelzpunkt), daß also das vom Zentralatom erzeugte Potential für die verbleibenden Atome in seiner Umgebung stärker wird, wenn eins der Atome den Wirkungsbereich des Potentials verläßt, ohne durch ein anderes Atom ersetzt zu werden. Eine Profiländerung des Potentials ist in diesem Fall natürlich auch zu erwarten.
Um diesen Effekt genauer zu untersuchen, wären weitere Messungen an Festkörper und Schmelze über einen weiten Temperaturbereich wünschenswert.

11. Die Theorie des idealen Parakristalls

Wie schon in der Einleitung erklärt, ist es für das Verständnis des Schmelzvorganges nützlich, die Flüssigkeitsstruktur als verwackeltes Festkörpergitter zu beschreiben.
Eine mathematisch besonders elegante Methode hierfür bietet die Theorie des idealen Parakristalls von R.Hosemann (18), die sich auch schon bei der Beschreibung der Gitterstörungen in synthetischen und natürlichen Hochpolymeren und in "amorphen" Festkörpern bewährt hat (19), (20), (21), (22).
Eine ausführliche Beschreibung der Theorie ist in dem Buch von Hosemann und Bagchi (23) zu finden. Hier soll nur der Teil der Theorie erläutert werden, der zur Beschreibung der Flüssigkeitsstruktur wichtig ist:

Im ungestörten kubisch primitiven Gitter genügt die Kenntnis der Positionen von drei Atomen im Raum und des Gitterabstandes, um die Lagen aller anderen Atome zu berechnen. Die Atomdichteverteilung ist eine periodische Funktion der drei Raumkoordinaten.
Führt man thermische Störungen ein, d.h. läßt man die Atome um ihre Ruhelagen Schwingungen ausführen, so geht diese Periodizität verloren.
Mittelt man aber die Atomdichteverteilungen, die man erhält, wenn man jeweils ein anderes Atom in den Koordinatenursprung legt, so ergibt sich wieder eine periodische Funktion der drei Raumkoordinaten (lediglich die Periode am Koordinatenursprung entartet zu einer Punkt- oder δ-Funktion).
Diese durch Mittelung gewonnene Funktion heißt Q-Funktion. Sie ist identisch mit dem Faltungsquadrat der Atomdichteverteilung.
Das Faltungsprodukt zweier Funktionen f(x) und g(x) ist definiert durch

$$f \frown g\,(x) = \int f(x')\, g(x-x')\,dx'.$$

Aus Beugungsexperimenten wird nur die Q-Funktion ermittelt, nicht etwa die Atomdichteverteilung. Da in der Literatur diese beiden Begriffe aber fast immer gleich gesetzt werden, wird auch im folgenden die Q-Funktion mit Atomverteilungsfunktion oder Atomdichteverteilung bezeichnet, obwohl sie nur die Dimension einer Dichte hat, in Wirklichkeit aber eine Korrelationsfunktion ist.

Während also die Atomdichteverteilung bei thermischen Störungen noch periodisch im Raum ist, geht diese Periodizität bei Auftreten parakristalliner Störungen verloren.
Das Modell des idealen Parakristalls geht davon aus, daß jedes Atom im Mittel die gleiche Koordinationsstatistik zu seinen nächsten Nachbarn hat. Seien $H_{100}(\underline{r})$ und $H_{010}(\underline{r})$ die Koordinationsstatistiken der Atome an den Positionen 100 und 010 (Idealpositionen), so postuliert das Modell, daß das 110-Atom gegenüber dem 100-Atom und dem 010-Atom die gleiche Statistik hat, wie diese gegenüber dem Ursprungsatom.
Die Statistik des 110-Atoms ergibt sich also zu:

(11.1)

$$H_{110}(\underline{r}) = \overbrace{H_{100}\, H_{010}} \quad .$$

$$\left(\int H(\underline{r})\, d^3\underline{r} = 1 \right)$$

Entsprechend lassen sich die Koordinationsstatistiken aller anderen Atome berechnen, wenn man die Statistiken der nächsten Nachbarn vorgibt.
Da im allgemeinen die mittlere Schwankungsbreite des Faltungsprodukts zweier Funktionen größer ist als die entsprechenden Breiten der Einzelfunktionen, werden die Abstandsstatistiken beim idealen Parakristall mit zunehmender Entfernung vom Ursprung immer breiter. Die Atomdichteverteilung wird also mit wachsendem r immer

verschmierter. Die Fernordnung ist verloren gegangen. Dieser Verlust der Fernordnung ist aber gerade ein wesentliches Merkmal der Flüssigkeitsstrukturen.

Zur Beschreibung parakristalliner Störungen im kubisch primitiven Gitter geht man also aus von sechs sogenannten Fundamentalstatistiken für die sechs nächsten Nachbarn. Aus Symmetriegründen müssen alle sechs Statistiken durch Drehung auseinander hervorgehen. Insbesondere gilt:

(11.2)

$$H_{\bar{1}00}(\underline{r}) = H_{100}(-\underline{r})$$

und entsprechend für H_{010}, $H_{0\bar{1}0}$, H_{001} und $H_{00\bar{1}}$.

Für die Atomdichteverteilung erhält man

(11.3)

$$\rho(\underline{r}) = \sum_{U=-\infty}^{+\infty} \sum_{V=-\infty}^{+\infty} \sum_{W=-\infty}^{+\infty} \overbrace{H_{U00}(\underline{r}) \; H_{0V0}(\underline{r}) \; H_{00W}(\underline{r})}$$

wobei $H_{U00}(\underline{r}) = \overbrace{H_{100} \; H_{100} \; \cdots \; H_{100}}^{|U| - (1)\text{mal}}$ ist und $H_{000}(\underline{r}) = \delta(\underline{r})$

Die Schwerpunkte der durch Faltung entstandenen Statistiken in Glchg. (11.3) liegen an den Gitterplätzen des ungestörten Gitters, dessen Gitterkonstante durch den Schwerpunkt von H_{100} gegeben ist.
Man erhält auf diese Weise schließlich den sogenannten idealen Parakristall, der, wie in (23) näher erläutert, als Gitterbausteine eine Vielzahl von verschiedenartigen Parallelepipeden enthält.

Bei Gittern mit einer größeren Anzahl nächster Nachbarn (kubisch flächenzentriert, hexagonal, etc.) sind natürlich entsprechend mehr Fundamentalstatistiken zu berücksichtigen.

Um z.B. im Falle des kubisch flächenzentrierten Gitters die Aufenthaltsstatistiken aller Atome in 1/48 des Gesamtraumes zu beschreiben, sind vier Fundamentalstatistiken nötig (siehe dazu Kapitel 13). Auch dort ergeben sich schließlich Formeln vom Typ (11.3).

Dieses Faltungspolynom (11.3) ist also eine dreidimensionale, vom Computer errechenbare Funktion. In der vorliegenden Arbeit wird sie nur in der über die Raumwinkel gemittelten Form, also als eindimensionale Funktion $4\pi r^2\rho(r)$ benötigt, die dann mit der experimentellen Atomverteilungskurve verglichen werden kann.

12. Die eindimensionale Näherung

Hosemann (23), Lemm (27), Peemöller (31), und Willmann (43) berechneten die Atomverteilungskurven nach dem parakristallinen Modell in eindimensionaler Näherung:
Sie bestimmten für die zugrundegelegten Idealgitter zunächst die Gitterpunktfunktion $z(\underline{r})$ und führten gleich die Winkelintegration durch:

(12.1)

$$4\pi r^2 z(r) = \sum_{\nu=1}^{\infty} K_\nu \, (r-r_\nu)$$

K_ν ist hier die Anzahl der Atome im Abstand r_ν vom Zentralatom.
Die parakristallinen Störungen wurden dann eingeführt mit Hilfe einer eindimensionalen Fundamentalstatistik H(r). Für jeden im Gitter vorkommenden Abstand r_ν wurde dann die entsprechende Faltungspotenz bestimmt (d.h. die minimale Anzahl von Schritten in Richtung nächster Nachbarn, die man durchführen muß, um zum Atom zu gelangen, das im Idealgitter den Abstand r_ν hat).
Nun wird H(r) entsprechend oft mit sich gefaltet und die resultierende Funktion $H_\nu(r)$ schließlich mit $\delta(r-r_\nu)$ gefaltet. Auf diese Weise erhält man:

(12.2)

$$4\pi r\rho(r) = \sum_{\nu=1}^{\infty} K_\nu \, H_\nu \, (r-r_\nu)$$

Die oben genannten Autoren berücksichtigten neben parakristallinen auch noch thermische Störungen und verglichen die so errechneten Atomverteilungskurven mit den experimentellen.

Während Lemm (27) bei seinen Rechnungen bis r ≈10 Å die AVK's vieler einatomiger Flüssigkeiten mit einem gestörten hexagonalen Gitter (mit Stapelfehlern) anpassen konnte, wurde später von Willmann (43) gezeigt, daß in der Schmelze das Festkörpergitter des entsprechenden Stoffes (wenn auch stark gestört) erhalten bleibt. Um die verschiedenen Gittertypen noch unterscheiden zu können, musste die AVK allerdings über r=10 Å hinaus angepasst werden.
Abbildung (20) zeigt eine solche Anpassung von Willmann (43) für flüssiges Blei kurz über dem Schmelzpunkt.

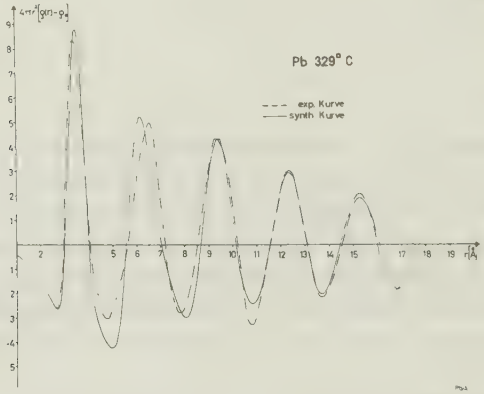

Abbildung (20)

Während die letzten drei Maxima der AVK gut angepasst sind, zeigen sich bei den ersten beiden Maxima Abweichungen, die typisch für Anpassungsversuche mit dem verwackelten kubisch dichtesten Gitter in eindimensionaler Näherung sind (Versuche mit einem verwackelten hexagonal dichtesten Gitter liefern ähnliche Abweichungen). Das Abstandsverhältnis r_2/r_1 des zwei-

ten und ersten Maximums der synthetischen AVK vom Ursprung ist zu klein.
Diese Diskrepanzen sind in der eindimensionalen Näherung des idealen Parakristalls anscheinend nicht zu beseitigen. Sie stellt bei nicht rotationssymmetrischen Statistiken eine zu grobe Vereinfachung dar, da sie die tangentialen Anteile der Fundamentalstatistiken nicht genügend berücksichtigt.
Es soll daher versucht werden, die Anpassung dreidimensional zu rechnen.
Hierfür wird ein Verfahren angewendet, das W.Vogel (40) zur Beschreibung parakristalliner Störungen in festen, manganreichen Manganferriten entwickelte.
Unter der Annahme, daß die Fundamentalstatistiken dreiachsig-gaußförmig (also nicht unbedingt rotationssymmetrisch) sind, erlaubt dies Verfahren die Berechnung der radialen Schwankungsbreiten aller, durch dreidimensionale Faltung, aus den Fundamentalstatistiken entstandenen Statistiken.

13. Dreidimensionale parakristalline Störungen im kubisch dichtesten Gitter

Um parakristalline Störungen im kubisch-flächenzentrierten Gitter zu beschreiben, werden zwölf Fundamentalstatistiken benötigt, die jedoch aus Symmetriegründen (bis auf eine Drehung) alle identisch sein müssen.
Es genügt also, die radialen Abstandsschwankungen für die Atome in einem Teilraum zu berechnen und die sich ergebenden Abstandstatistiken mit den entsprechenden Koordinationszahlen zu multiplizieren.

Gibt man der halben Gitterkonstanten die Länge 1, so liegen im idealen kubisch-flächenzentrierten Gitter die Atome an den Positionen (U, V, W) mit

$$U + V + W = 2n \qquad (U, V, W, n : 0, 1, 2....).$$

Die zusätzliche Bedingung für den betrachteten Teilraum (er umfaßt 1/48 des Gesamtraums) lautet

(13.1)

$$U \geq V \geq W \geq 0$$

Die zu (U, V, W) gehörende Koordinationszahl K ergibt

(13.2)

für	$U > V > W > 0$		$K = 48$
	$U = V$ und $W = 0$		$K = 12$
	$U = W$		$K = 8$
	$V = 0$		$K = 6$
	$U = V$ und $W \neq 0$		
oder	$U > V$ und $W = 0$		$K = 24$

Um die Anstandstatistik eines beliebigen Atoms in diesem Teilraum zu berechnen, werden im llgemeinen die zugehörigen Faltungspotenzen von vier Fundamentalstatistiken benötigt.
Abbildung (21) skizziert die Lage dieser vier Fundamentalstatistiken im Raum, und den von ihnen beschriebenen Teilraum.

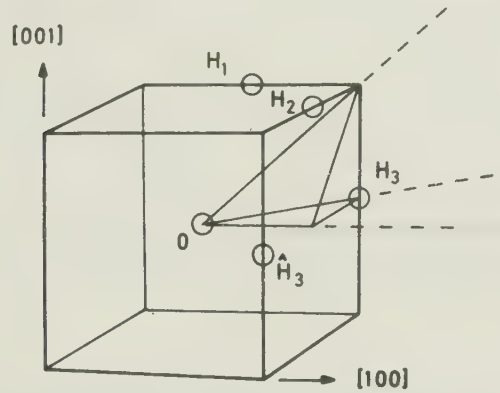

Abbildung (21)

Wie oft eine Punktfunktion an der Stelle (U, V, W) z.B. mit der Statistik H_1 zu falten ist, ergibt sich aus der Anzahl der Schritte in Richtung [011] , die man machen muß, um (mit einer minimalen Gesamtzahl von Schritten in Richtung nächster Nachbarn) zum Gitterplatz (U, V, W) zu gelangen.
Nennt man z_ν die Faltungspotenzen der H_ν an der Stelle (U, V, W),so ergibt sich:

(13.3)

Für $U \geq V + W$

$$z_1 = 0$$
$$z_2 = W$$
$$z_3 = (U + V - W)/2$$
$$\hat{z}_3 = (U - V - W)/2$$

(13.4)

Für $U \leq V + W$

$$z_1 = (-U + V + W)/2$$
$$z_2 = (U - V + W)/2$$
$$z_3 = (U + V - W)/2$$
$$\hat{z}_3 = 0$$

Die Aufenthaltsstatistik für ein Atom, das im Idealkristall an der Stelle (U, V, W) säße, ist im Parakristall gegeben durch

(13.5)

$$H_{UVW}(\underline{r}) = \delta(\underline{r})\, \overbrace{H_3 \ldots H_3}^{\hat{z}_3 \text{mal}}\, \overbrace{H_3 \ldots H_3}^{z_3 \text{mal}}\, \overbrace{H_2 \ldots H_2}^{z_2 \text{mal}}$$

falls $U \geq V + W$
und durch
(13.6)

$$H_{UVW}(\underline{r}) = \delta(\underline{r})\, \overbrace{H_3 \ldots H_3}^{z_3 \text{mal}}\, \overbrace{H_2 \ldots H_2}^{z_2 \text{mal}}\, \overbrace{H_1 \ldots H_1}^{z_1 \text{mal}}$$

falls $U \leq V + W$

Für bestimmte Formen der Fundamentalstatistiken läßt sich bei Kenntnis des zugehörigen Schwankungtensors (der die Schwankungsbreiten der Fundamentalstatistik in drei ausgezeichnete Raumrichtungen enthält) näherungsweise ein analytischer Ausdruck für die radiale

Abstandsstatistik angeben.
Für gaußförmige Statistiken z.B. addieren sich die Schwankungsquadrate beim Falten, sodaß das Schwankungsquadrat Δ^2_{UVW} der Statistik $H_{UVW}(\underline{r})$ in Richtung (U, V, W) sich ergibt zu

(13.7)

$$\Delta^2_{UVW} = z_2\Delta^2_2 + z_3\Delta^2_3 + \hat{z}_3\hat{\Delta}^2_3$$

für $U \geq V + W$,
wo Δ^2_ν die Schwankungsquadrate der H_ν in Richtung (U, V, W) sind.

Analog

(13.8)

$$\Delta^2_{UVW} = z_1\Delta^2_1 + z_2\Delta^2_2 + z_3\Delta^2_3$$

für $U \leq V + W$.

In Anlehnung an die Rechnungen von Vogel (40) werden im folgenden Formeln für die Δ^2_ν für beliebige U, V, W hergeleitet.

14. Berechnung der radialen Schwankungsbreiten

Der zu einer Fundamentalstatistik H_{100} im kubisch primitiven Gitter gehörende Schwankungstensor T_{100} sei

(14.1)

$$T_{100} = \begin{pmatrix} a^2 & 0 & 0 \\ 0 & b^2 & 0 \\ 0 & 0 & c^2 \end{pmatrix}$$

Hierbei sind a^2, b^2 und c^2 die Schwankungsquadrate in [100] , [010] und [001] - Richtung.
Den Schwankungstensor T_{110} der Fundamentalstatistik h_{110} im kubisch flächenzentrierten Gitter erhält man durch Drehung von T_{100} um die [001] - Richtung. Die unitäre Drehmatrix

(14.2)

$$D = \sqrt{\frac{1}{2}} \begin{pmatrix} 1 & -1 & 0 \\ 1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & \sqrt{2} \end{pmatrix}$$

liefert somit

(14.3)

$$T_{110} = D\, T_{100}\, D^{-1} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} a^2+b^2 & a^2-b^2 & 0 \\ a^2-b^2 & a^2+b^2 & 0 \\ 0 & 0 & 2c^2 \end{pmatrix}$$

Bei Kenntnis des Schwankungstensors ergibt das Tensorprodukt

(14.4)

$$\Delta^2_{t(110)} = \underline{t}' \, T_{110} \, \underline{t} \qquad (\underline{t}' \text{ transponierter Vektor})$$

das Schwankungsquadrat von H_{110} in Richtung des Einheitsvektors $\underline{t}$.
Durch Drehung von T_{100} in die entsprechenden Richtungen erhält man in gleicher Weise die Schwankungstensoren T_{011}, T_{101}, $T_{1\bar{1}0}$.

Die Zuordnung der Schwankungstensoren zu den im vorherigen Kapitel definierten Fundamentalstatistiken sieht folgendermaßen aus:

$$\begin{aligned} T_{011} &- H_1 \\ T_{101} &- H_2 \\ T_{110} &- H_3 \\ T_{1\bar{1}0} &- \hat{H}_3 \end{aligned}$$

mit den Schwankungsquadraten

(14.5)

$$\begin{aligned} \Delta^2_1(\underline{t}) &:= \Delta^2_{t\,(011)} \\ \Delta^2_2(\underline{t}) &:= \Delta^2_{t\,(101)} \\ \Delta^2_3(\underline{t}) &:= \Delta^2_{t\,(110)} \\ \hat{\Delta}^2_3(\underline{t}) &:= \Delta^2_{t\,(1\bar{1}0)} \end{aligned}$$

Nach Glchg. (14.4) erhält man für die Schwankungsquadrate in Richtung $\underline{t}'=(U, V, W)/R$ (wobei $R^2 = U^2+V^2+W^2$):

(14.6)

$$\Delta_1^2(\underline{t}) = \frac{1}{2R^2} \{ (a^2+b^2)(V^2+W^2) + 2(a^2-b^2)VW + 2c^2U^2 \}$$

$$\Delta_2^2(\underline{t}) = \frac{1}{2R^2} \{ (a^2+b^2)(U^2+W^2) + 2(a^2-b^2)UW + 2c^2V^2 \}$$

$$\Delta_3^2(\underline{t}) = \frac{1}{2R^2} \{ (a^2+b^2)(U^2+V^2) + 2(a^2-b^2)UV + 2c^2W^2 \}$$

$$\hat{\Delta}_3^2(\underline{t}) = \frac{1}{2R^2} \{ (a^2+b^2)(U^2+V^2) - 2(a^2-b^2)UV + 2c^2W^2 \}$$

Für $c^2=b^2$ gehen diese Ausdrücke in die von Vogel (40) angegebenen über.

15. Die bimodale Fundamentalstatistik

Die Atomverteilungskurven von flüssigem Blei zeigen ein asymmetrisches erstes Maximum, dessen Asymmetrie mit steigender Temperatur noch zunimmt. Will man die Struktur der Schmelze, ausgehend vom Festkörpergitter, mit Hilfe des Parakristalls beschreiben, so müssen die Fundamentalstatistiken ebenfalls asymmetrisch gewählt werden.
Wir machen für H_1 daher einen Ansatz, wie er, in eindimensionaler Näherung, auch schon von Lemm (27) und Willmann(43) auf Anregung von Hosemann verwendet wurde. Die Fundamentalstatistik wird aus zwei Teilstatistiken zusammengestzt (daher der Name bimodal) :

(15.1)

$$H_1(\underline{r}) = \alpha H_{1\alpha}\ (\underline{r}-\underline{r}_1) + \beta H_{1\beta}\ (\underline{r}-(\underline{r}_1+\Delta\underline{r}))$$

wobei

(15.2)

$$\int H_1(\underline{r})d\underline{r} = \int H_{1\alpha}(\underline{r}-\underline{r}_1)d\underline{r} = \int H_{1\beta}\ (\underline{r}-(\underline{r}_1+\Delta\underline{r}))d\underline{r} = 1$$

und $\alpha+\beta = 1$

$H_{1\alpha}$ und $H_{1\beta}$ werden um die Rechnung zu vereinfachen, als gaußförmig angenommen.

$a^2_{1\alpha}$, $b^2_{1\alpha}$, $c^2_{1\alpha}$ seien die Schwankunsquadrate von $H_{1\alpha}$, $a^2_{1\beta}$, $b^2_{1\beta}$, $c^2_{1\beta}$ diejenigen von $H_{1\beta}$ in $[011]$, $[100]$ und $[0\bar{1}1]$ -Richtung.

Der zugehörige Schwankungstensor lautet dann

(15.3)

$$T_{011}^{(\alpha)} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 2c_{1\alpha}^2 & 0 & 0 \\ 0 & a_{1\alpha}^2+b_{1\alpha}^2 & a_{1\alpha}^2-b_{1\alpha}^2 \\ 0 & a_{1\alpha}^2-b_{1\alpha}^2 & a_{1\alpha}^2+b_{1\alpha}^2 \end{pmatrix}$$

Und nach Glchg. (14.6) das Schwankungsquadrat in eine beliebige Richtung (U, V, W):

(15.4)

$$\Delta_{1\alpha}^2(\underline{t}) = \frac{1}{2R^2} \{(a_{1\alpha}^2+b_{1\alpha}^2)\ (V^2+W^2) + 2(a_{1\alpha}^2-b_{1\alpha}^2)VW+2c_{1\alpha}^2U^2\}$$

Entsprechende Formeln gelten für die übrigen $H_{\nu\alpha}$ und $H_{\nu\beta}$.

Eine schematische Darstellung dieser Fundamentalstatistik zeigt Abb.(22)

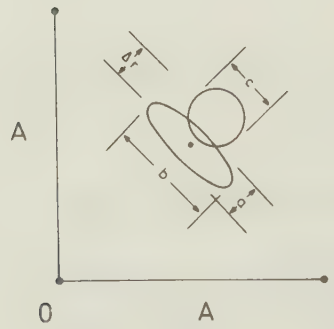

Abbildung (22)

Das Maximum von $H_{1\beta}$ ist also nur radial um Δr gegenüber dem Maximum von $H_{1\alpha}$ verschoben.

Wir wollen nun die Abstandstatistik nach Glchg. (13.6) für einen beliebigen Gitterplatz U, V, W im Teilraum (definiert durch Ungleichung (13.1)) mit Hilfe

der Fundamentalstatistiken $H_\nu(\underline{r})$ berechnen.

Bezeichnet man H_1 in der z_1-ten Faltungspotenz mit

$\widehat{H_1^{z_1}}$ also zum Beispiel $\widehat{H_1^2} := \widehat{H_1 H_1}$

so läßt sich Gleichung (13.6) auch schreiben als

(15.5)

$$H_{UVW} = \widehat{\hat{H}_3^{z_3}} \widehat{H_3^{z_3}} \widehat{H_2^{z_2}} \qquad U \geq V + W$$

bzw.

$$H_{UVW} = \widehat{H_3^{z_3}} \widehat{H_2^{z_2}} \widehat{H_1^{z_1}} \qquad U \leq V + W$$

Setzt man hier nun Glchg. (15.1) für die H_ν ein, so ergibt sich

(15.6)

$$H_{UVW} = \sum_{\nu_1=0}^{z_1} \sum_{\nu_2=0}^{z_2} \sum_{\nu_3=0}^{z_3} \binom{z_1}{\nu_1}\binom{z_2}{\nu_2}\binom{z_3}{\nu_3} \alpha^{z_1+z_2+z_3-\nu_1-\nu_2-\nu_3} \cdot \beta^{\nu_1+\nu_2+\nu_3} \widehat{H_{1\alpha}^{z_1-\nu_1}} \widehat{H_{1\beta}^{\nu_1}} \widehat{H_{2\alpha}^{z_2-\nu_2}} \widehat{H_{2\beta}^{\nu_2}} \widehat{H_{3\alpha}^{z_3-\nu_3}} \widehat{H_{3\beta}^{\nu_3}}$$

für $U \leq V + W$.

Man erhält für H_{UVW} also eine Summe von Gaußfunktionen mit den Gewichten

(15.7)

$$\gamma^{U\,V\,W}_{\nu_1\nu_2\nu_3} = \binom{z_1}{\nu_1}\binom{z_2}{\nu_2}\binom{z_3}{\nu_3} \alpha^{z_1+z_2+z_3-\nu_1-\nu_2-\nu_3} \beta^{\nu_1+\nu_2+\nu_3}$$

für $U \leq V + W$

Da die Statistiken über die Winkel integriert werden, interessiert hier nur das radiale Schwankungsquadrat. Bei Faltung von zwei Gaußverteilungen addieren sich die Schwankungsquadrate in jeder Richtung. Man erhält also für die radialen Schwankungsquadrate der durch Faltung entstandenen Gaußfunktionen in der Summe (15.6):

(15.8)

$$\Delta^2_{\substack{U\ V\ W\\ \nu_1\nu_2\nu_3}} = (z_1-\nu_1)\Delta^2_{1\alpha} + (z_2-\nu_2)\Delta^2_{2\alpha} + (z_3-\nu_3)\Delta^2_{3\alpha} + \nu_1\Delta^2_{1\beta} + \nu_2\Delta^2_{2\beta} + \nu_3\Delta^2_{3\beta}$$

für $U \leq V + W$

wobei die $\Delta^2_{\mu\alpha,\beta}$ und z_ν für jedes U, V, W, nach Glchg. (13.4) bzw. Glchg. (15.4) berechnet werden. Die entsprechenden Formeln für $U \geq V+W$ erhält man, indem man z_1 durch $\hat{z}_3$, ν_1 durch $\hat{\nu}_3$, und Δ^2_1 durch $\hat{\Delta}^2_3$ ersetzt und zur Berechnung der z und Δ^2 die Glchgn. (13.3) und (15.4) anwendet.

Die Maximumslagen der Gaußverteilungen $H_{\substack{U\ V\ W\\ \nu_1\nu_2\nu_3}}$ erhält man in karthesischen Koordinaten ($\underline{X}$, $\underline{Y}$, $\underline{Z}$ in Richtung der Würfelkanten)

(15.9)

$$X = \frac{1}{\sqrt{2}} (Ur_1 + (\nu_2 + \nu_3)\Delta r)$$

$$Y = \frac{1}{\sqrt{2}} (Vr_1 + (\nu_1 + \nu_3)\Delta r)$$

$$Z = \frac{1}{\sqrt{2}} (Wr_1 + (\nu_1 + \nu_2)\Delta r) \qquad (U \leq V+W)$$

Für die Atomverteilungskurve interessiert nur

(15.10)

$$r_{\substack{U\ V\ W \\ \nu_1\nu_2\nu_3}} = \sqrt{X^2 + Y^2 + Z^2}$$

$$= \sqrt{\frac{(Ur_1+(\nu_2+\nu_3)\Delta r)^2+(Vr_1+(\nu_1+\nu_3)\Delta r)^2+(Wr_1+(\nu_1+\nu_2)\Delta r)^2}{2}}$$

für $U \leq V + W$, bzw.

(15.11)

$$r_{\substack{U\ V\ W \\ \nu_2\nu_3\hat{\nu}_3}} =$$

$$= \sqrt{\frac{(Ur_1+(\nu_2+\nu_3+\hat{\nu}_3)\Delta r)^2+(Vr_1+(\nu_3-\hat{\nu}_3)\Delta r)^2+(Wr_1+\nu_2\Delta r)^2}{2}}$$

für $U \geq V + W$.

Die Atomverteilungskurve läßt sich nun synthetisieren mittels

(15.12)

$$4\pi r^2\rho(r) = \sum_{U=1}^{\infty} \sum_{V=0}^{U} \sum_{W=0}^{V} K_{UVW}\, H_{UVW}\,(r)$$

wobei K_{UVW} die nach Glchg. (13.2) berechneten Koordinationszahlen und H_{UVW} die, über die Winkel integrierten, Summen (15.6) sind (für die Statistiken vor und nach der Winkelintegration wird hier das gleiche Symbol benutzt). Somit

(15.13)

$$4\pi r^2 \rho(r) = \sum_{U=1}^{\infty} \sum_{V=0}^{U} \sum_{W=0}^{V} \sum_{\nu_1'} \sum_{\nu_2'} \sum_{\nu_3'} K_{UVW} \; \gamma_{\substack{U\ V\ W \\ \nu_1'\nu_2'\nu_3'}} \cdot$$

$$\cdot \frac{r}{\sqrt{2\pi}\; r_{\substack{U\ V\ W \\ \nu_1'\nu_2'\nu_3'}} \Delta_{\substack{U\ V\ W \\ \nu_1'\nu_2'\nu_3'}}} \cdot$$

$$\cdot \mathrm{Exp}\{-(r-r_{\substack{U\ V\ W \\ \nu_1'\nu_2'\nu_3'}})^2 \; / \; (2\Delta^2_{\substack{U\ V\ W \\ \nu_1'\nu_2'\nu_3'}})\}$$

mit der Summationsbedingung $U + V + W = 2n$.

Dabei ist $z_1'=z_2$, $z_2'=z_2$, $z_3'=z_3$, $\nu_1'=\nu_1$, $\nu_2'=\nu_2$, $\nu_3'=\nu_3$

für $U \leq V + W$

und $z_1'=z_2$, $z_2'=z_3$, $z_3'=\hat{z}_3$, $\nu_1'=\nu_2$, $\nu_2'=\nu_3$, $\nu_3'=\hat{\nu}_3$

für $U \geq V + W$.

Der Faktor $r/r_{\substack{U\ V\ W \\ \nu_1'\nu_2'\nu_3'}}$ vor der Exponentialfunktion ergibt sich durch die radiale Mittelung der dreidimensionalen Gaußverteilungen.
Er ist in dieser Form zwar nur gültig für kugelsymmetrische Gaußverteilungen, jedoch bei nicht zu starken Abweichungen von der Kugelsymmetrie eine genügende Näherung.

16. Anwendung der Theorie auf flüssiges Blei

Bei den Versuchen, die AVK von Pb nach dem parakristallinen Modell zu synthetisieren, wurde $H_{1\beta}$ kugelsymmetrisch gewählt, um die Zahl der frei wählbaren Parameter herabzusetzen.
Ferner wurde bei den ersten Anpassungsversuchen $H_{1\alpha}$ rotationssymmetrisch um $\underline{r}_1$ gewählt.
Als freie Parameter bleiben dann noch:
r_1, Δr, $a_{1\alpha}$, $b_{1\alpha}$, $a_{1\beta}$, β, also nur Parameter, die nötig sind, um die Fundamentalstatistik zu beschreiben.
Um die mittlere Dichte der synthetischen AVK der experimentellen Dichte anzupassen, werden die Koordinationszahlen K_{UVW} und damit die gesamte AVK mit einem Faktor $K'/12$ multipliziert. Dem liegt die Vorstellung zugrunde, daß in der Schmelze rein statistisch Löcher vorhanden sind. K' ist also die durch Löcher reduzierte Anzahl nächster Nachbarn, die im ungestörten Gitter ja 12 beträgt.
Für das kubisch dichteste Gitter gilt

(16.1)

$$\frac{K'}{12} = \frac{\rho_0 \cdot s^3}{\sqrt{2}}$$

wobei $s = r_1 + \beta\Delta r$ der Schwerpunktsabstand der Fundamentalstatistik vom Zentralatom ist.
Diese Formel ergibt sich aus der mittleren Dichte des kubisch-flächenzentrierten Gitters, die sich, falls keine Löcher vorhanden sind, zu

$$\rho_0 = \frac{4}{(s \cdot \sqrt{2})^3} = \frac{\sqrt{2}}{s^3}$$

berechnet (nach Abb. (23) enthält der Würfel mit der Kantenlänge $s\sqrt{2}$ ein Atom in der Mitte sowie

jeweils ein viertel von den zwölf Atomen an den Kanten, also vier Atome insgesamt).

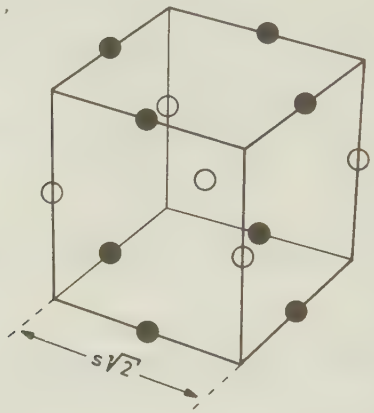

Abbildung (23)

Da die Dichte proportional zur Koordinationszahl ist, läßt sich also nach Glchg. (16.1) bei bekanntem s die Koordinationszahl K' aus der experimentellen mittleren Atomdichte berechnen.

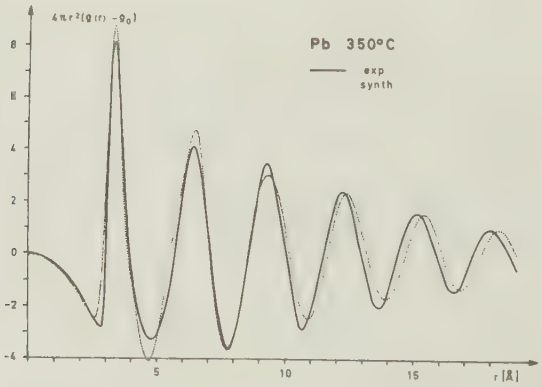

Abbildung (24)

Abb. (24) zeigt in der Darstellung $4\pi r^2(\rho(r)-\rho_o)$ die beste Anpassung mit rotationssymmetrischem $H_{1\alpha}$ und kugelsymmetrischen $H_{1\beta}$ an die experimentelle Kurve von Pb bei 350°C.
Hierbei wurden folgende Parameter gewählt:

r_1	= 3,3 Å	$a_{1\alpha}$	= 0,24 Å
Δr	= 0,58Å	$c_{1\alpha} = b_{1\alpha}$	= 0,75 Å
β	= 40%	$a_{1\beta} = b_{1\beta} = c_{1\beta}$	= 0,42Å

Wie man sieht, ist die Übereinstimmung zwischen beiden Kurven im Bereich bis ca 10Å schon sehr gut. Insbesondere stimmt das Verhältnis der Abstände der ersten beiden Maxima der synthetischen AVK gut mit den experimentellen Daten überein.
Geringe Abweichungen zwischen Theorie und Experiment treten in dieser Anpassung noch für $r>10$Å auf. Und zwar liegen dort die theoretischen Maxima bei zu großen r-Werten.

Um diese Diskrepanzen (die für Pb bei 450° und 550°C noch größer werden) zu beseitigen, wird die Rotationssymmetrie von $H_{1\alpha}$ um $\underline{r}_1$ aufgegeben.
Damit aber dadurch die Zahl der variierten Parameter nicht zu groß wird, wählen wir für den Parameter $a_{1\beta}$ der kugelsymmetrischen Funktion $H_{1\beta}$ einen der drei Werte von $H_{1\alpha}$. Die beste Übereinstimmung mit der experimentellen AVK ergab sich mit $c_{1\alpha} = a_{1\beta}$.

Die jeweils besten Anpassungen für Pb bei 350°, 450° und 550°C zeigen die Abbildungen (25, 26, 27).
Die Parameter dieser Anpassung sind in Tabelle (2) zusammengefaßt.

T [°C]	325	350	450	550
r_1 [Å]		3,30	3,29	3,27
Δr [Å]		0,50	0,53	0,56
β [%]		50	50	50
$a_{1\alpha}$ [Å]		0,23	0,26	0,28
$b_{1\alpha}$ [Å]		0,82	0,88	0,93
$c_{1\alpha}$ [Å]		0,51	0,56	0,58
$a_{1\beta}$ [Å]		0,51	0,56	0,58
ρ_o [$Å^{-3}$]	0,0321	0,031	0,0306	0,0301
s [Å]	3,54	3,55	3,55	3,55
K'	12	11,7	11,6	11,4

Tabelle (2)

Variiert wurden nur die ersten sechs Parameter aus Tabelle (2)(die Breiten des zweiten Teils der Fundamentalstatistik sind gegeben durch $c_{1\alpha}=a_{1\beta}=b_{1\beta}=c_{1\beta}$)

Die Werte für die mittlere Dichte der Schmelze wurden aus (4) entnommen, der Schwerpunkt s errechnet sich nach $s=r_1+\beta\Delta r$ und die Koordinationszahl K' nach Glchg. (16.1). (Die entsprechenden Werte für festes Blei bei 325°C wurden der Arbeit von Kaplow et al. (25) entnommen).

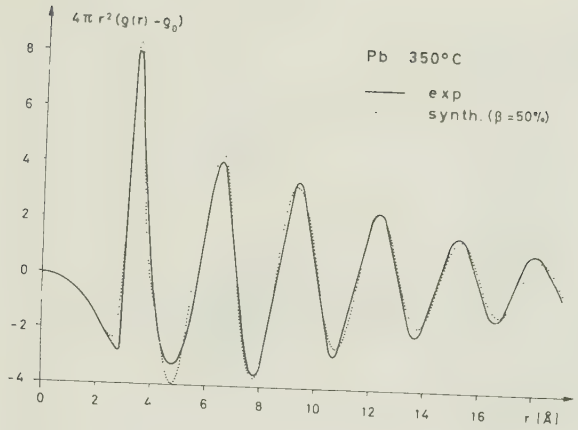

Abbildung (25)

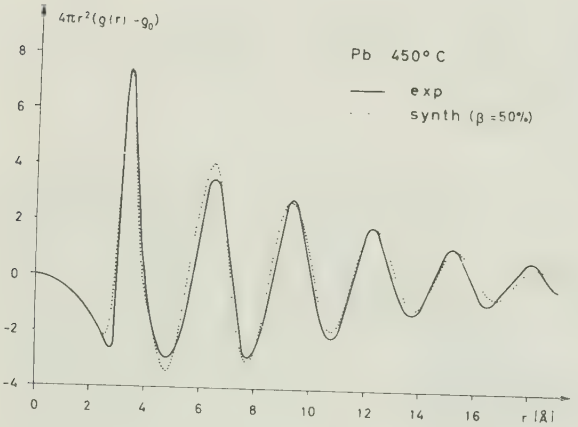

Abbildung (26)

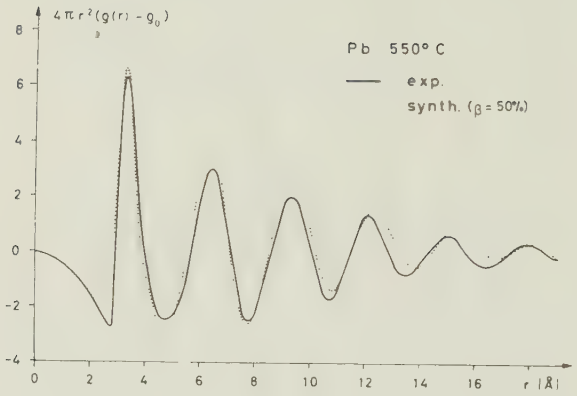

Abbildung (27)

Die Anpassungen sind über den gesamten betrachteten Bereich gut, lediglich bei großen r-Werten sind für die 550°C-Anpassung noch Abweichungen in den Lagen der Maxima zu beobachten.

Die Abbildungen (28, 29) zeigen für Blei bei 350°C Schnitte durch die Fundamentalstatistik H_3. Schnittebenen sind die $(\bar{1}10)$- und die (001)- Ebene. Dargestellt sind die Linien gleicher Aufenthaltswahrscheinlichkeit, außen beginnend mit ρ=0,05 $Å^{-3}$ und in Schritten von 0,05 $Å^{-3}$ nach innen zunehmend. (Bei 350°C beträgt die mittlere Atomdichte in der Schmelze ρ_o = 0,031 $Å^{-3}$).

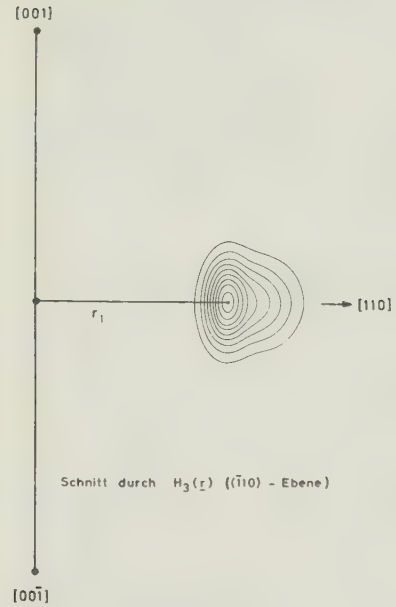

Abbildung (28)

Auf den ersten Blick sieht es vielleicht so aus, als ob die Statistik $H_{3\alpha}$ mit ihrer stäbchenförmig in Richtung [110] weisenden Gestalt den Symmetriebedingungen des kubisch flächenzentrierten Gitters widerspräche. Daß dem bei einer dynamischen Betrachtung der Vorgänge in der Schmelze nicht so ist, wird weiter unten gezeigt.

Ein Maß für die Stärke der parakristallinen Störungen sind die sogenannten g-Werte. Ist Δ^2 das Schwankungsquadrat einer Fundamentalstatistik in irgendeiner Richtung und s der Schwerpunktsabstand der Statistik, so ist

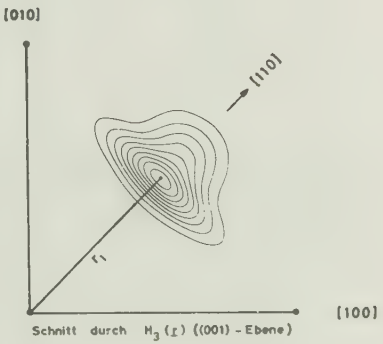

Abbildung (29)

der g-Wert in dieser Richtung definiert als $g=\Delta/s$.

Da die Fundamentalsstatistiken bis auf Drehung identisch sind, genügt als erste wesentliche Information die Angabe dieser g-Werte für eine Statistik. Dies sei im folgenden die Statistik bei (1,1,0). Sei ferner g_1 der g-Wert in $[110]$ -, g_2 der in $[\bar{1}10]$ -, und g_3 der in $[001]$ -Richtung, so errechnen sich diese g-Werte nach

$$g_1 = \frac{\sqrt{\alpha a_{1\alpha}^2 + \beta a_{1\beta}^2 + \alpha\beta\Delta r^2}}{s}$$

$$g_2 = \frac{\sqrt{\alpha b_{1\alpha}^2 + \beta b_{1\beta}^2}}{s}$$

$$g_3 = \frac{\sqrt{\alpha c_{1\alpha}^2 + \beta c_{1\beta}^2}}{s}$$

Für die drei Temperaturen wurden folgende g-Werte ermittelt:

T[°C]	g_1 [%]	g_2 [%]	g_3 [%]
350	15	19	15
450	16	21	16
550	17	22	16

Darüber hinaus muß noch erwähnt werden, daß g_1 zwar etwa ebenso groß ist wie g_3, daß ersterer Wert aber erst durch den Abstand Δr der beiden Teilstatistiken so groß geworden ist.

17. Die Interpretation der ersten Koordinationsstatistik

Wie bereits angedeutet, wurde die erste Koordinationsstatistik rein empirisch ermittelt. Ihre Form ergibt sich aus den Lagen und Höhen der Maxima und Minima der experimentellen Atomverteilungskurve. Die variierten Parameter dienen ausschließlich der Beschreibung der Fundamentalstatistik.
Bei der früher erwähnten eindimensionalen Berechnung des Faltungspolynoms kam man mit parakristallinen Störungen allein nicht aus, sondern mußte neben diesen auch noch Stapelfehler zulassen, die in einer Raumrichtung statistisch verteilt sein sollten, sowie thermische Störungen, deren Schwingungsamplituden aufgrund von Korrelationen mit dem Abstand zunehmen.
Trotzdem gelang es nicht, das Abstandsverhältnis der ersten beiden Maxima richtig wiederzugeben.

In der dreidimensionalen Rechnung dagegen gelingt diese Anpassung mit parakristallinen Störungen allein. Dies läßt darauf schließen, daß in der Schmelze die Änderung der Schwankungsbreiten der thermischen Störungen mit dem Abstand den gleichen Gesetzmäßigkeiten folgt, wie sie für parakristalline Störungen gegeben sind. Inwieweit die Korrelationseffekte thermischer Störungen im Festkörper, wie sie von Kaplow et al. (25) für Blei kurz unter dem Schmelzpunkt festgestellt wurden, mit dem Modell des Parakristalls zu beschreiben sind, konnte aus äußeren Gründen noch nicht geprüft werden.
Die Daten, die die erste Koordinationsstatistik in der Bleischmelze beschreiben, sind in Tabelle (2) zusammengestellt. Vergleicht man die Koordinationszahl K'=11,7 und den Schwerpunkt s=3,55 Å der Fun-

damentalstatistik von geschmolzenen Blei bei 325°C, wie sie von Kaplow et al. (25) gemessen wurden, nämlich K'=12 und s=3,54 Å, so fällt auf, daß sich der Schwerpunkt der Abstandsstatistik nächster Nachbarn während des Schmelzens innerhalb der Fehlergrenzen nicht ändert. Der Volumensprung von 3,5% am Schmelzpunkt ist also im wesentlichen durch das Einwandern von Leerstellen in den Kristall, verbunden mit einer entsprechenden Abnahme der Koordinationszahl, zu erklären und nicht etwa durch eine plötzliche Vergrösserung des mittleren Abstands nächster Nachbarn auf 3,58 Å, die Willmann (43) in eindimensionaler Näherung errechnete.

Mit steigender Temperatur nimmt, wie Tabelle (2) zeigt, die Koordinationszahl nächster Nachbarn in der Schmelze um ca 1% je 100°C ab, also proportional zur Dichte. Der Schwerpunkt der ersten Koordinationsstatistik ändert sich mit steigender Temperatur (bei Verwendung der Gaußnäherung) anscheinend nicht.

Allerdings lassen die Anpassungsschwierigkeiten bei großen r-Werten in der AVK von Pb (550°C) darauf schließen, daß der Schwerpunkt der Statistik sich mit steigender Temperatur sogar zu kleineren r-Werten verschiebt, was eine stärkere Erniedrigung der Koordinationszahl und damit eine erhöhte Leerstellenkonzentration bedeuten würde. Für solche Rechnungen müßte jedoch eine kompliziertere Fundamentalstatistik verwendet werden, die in Gaußnäherung nicht mehr beschrieben werden kann (die tangentiellen Ausläufer der Statistik müßten sich mehr an das Zentralatom schmiegen). Versuche in dieser Richtung konnten aus äußeren Gründen nicht mehr unternommen werden.

Die erste Koordinationsstatistik ermöglicht weiterhin eine Aussage über die mittlere Größe von Clustern in der Schmelze, wie sie von Darwin (47) po-

stuliert wurden. Nimmt man an, daß der erste Teil der Fundamentalstatistik, also $H_{1\alpha}$, die intrapartikulären Abstände enthält und $H_{1\beta}$ die interpartikulären, so ergibt sich, da die Gewichte der beiden Anteile sich ungefähr wie 1:1 verhalten, eine mittlere Anzahl von ca 13 Atomen pro Cluster (befindet sich ein Atom in der Mitte mit zwölf intrapartikulären Abständen, so haben seine zwölf Nachbarn jeder fünf intrapartikuläre Abstände, sodaß sich eine mittlere intrapartikuläre Koordinationszahl von ca sechs ergibt).
Falls Cluster im Darwin'schen Sinne in der Schmelze vorliegen, so muß ihre Größenverteilung (da eine ansteigende Kleinwinkelstreuung bei einatomigen Flüssigkeiten nicht feststellbar ist) nach Hosemann (23) einer Boltzmannstatistik genügen. Der oben angegebene Wert für die Clustergröße kann also nur als Mittelwert aufgefasst werden.
Besonders auffällig an der Form der Fundamentalstatistik ist die stäbchenförmige Verbreiterung von $H_{1\alpha}$ in Richtung auf die übernächsten Nachbarn des Zentralatoms, wie aus Abb. (29) ersichtlich.
Das Verhältnis der Breiten $b_{1\alpha}:c_{1\alpha}$ ist unabhängig von der Temperatur und beträgt ungefähr 1,6.
Versuche dieses Breitenverhältnis zu verringern, führten zu einer Verschiebung der hinteren Maxima der synthetischen AVK nach größeren r-Werten.
Vor einer Deutung dieses Ergebnisses soll jedoch noch etwas näher auf die Untersuchungen von Kaplow et al. (25) an Blei kurz unterhalb des Schmelzpunktes eingegangen werden, die eine Begründung für das plötzliche Ansteigen der Leerstellenkonzentration am Schmelzpunkt liefern.
Betrachten wir dafür Abb. (30b), die das (110) Atom in [110] -Richtung teilweise verdeckt von den Atomen (101), (10$\bar{1}$), (011) und (01$\bar{1}$) zeigt.

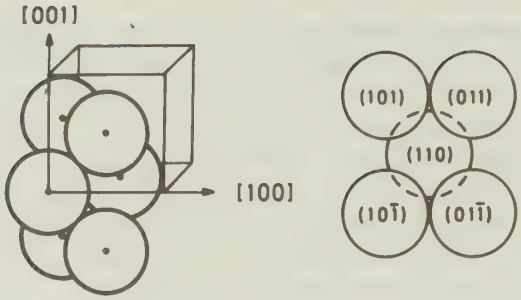

Abbildung (30)

Der Überlapp der Atome am Schmelzpunkt wurde unter der Annahme, daß der Atomdurchmesser gleich dem Abstand nächster Nachbarn bei 0°K ist, von Kaplow et al. zu 0,41 Å berechnet (zur Ermittlung der Gitterkonstanten am Schmelzpunkt wurde der lineare Ausdehnungskoeffizient von Pb benutzt).
Kaplow et al. ordneten nun jeder im Gitter vorkommenden Frequenz ω eine Amplitude $A(\omega)$ zu mittels

$$A^2(\omega) = 2E / m\omega^2$$

(E Energie, m Atommasse)
und nahmen an, daß das (110)-Atom erst dann eine wesentliche Wahrscheinlichkeit hat an die Position (000) zu springen, wenn die kleinste vorkommende Schwingungsamplitude die Größe des Überlapps der vier Barrierenatome über das (110)-Atom erreicht.
Die minimale Amplitude A_{min} erhält man aus der Debyeschen Grenzfrequenz ω_{max}:

$$A^2_{min} = 2E / (m\omega^2_{max})$$

Unter der Debye'schen Annahme für die Frequenzverteilungsfunktion

$$N(\omega) = B\omega^2 \qquad \text{(B ist eine Konstante)}$$

erhält man für das mittlere reziproke Frequenzquadrat

$$\left(\overline{\frac{1}{\omega^2}}\right) = \frac{3}{\omega_{max}^2}$$

das mit dem mittleren radialen Schwankungsquadrat $\overline{u_s^2}$ zusammenhängt über

$$\overline{u_s^2} = \frac{E}{3m}\left(\overline{\frac{1}{\omega^2}}\right)$$

Aus dem gemessenen $\overline{u_s^2}$ erhält man A_{min}^2 schließlich nach

$$A_{min}^2 = 2\,\overline{u_s^2}$$

Kaplow et al. erhielten aus ihren Messwerten für $\overline{u_s^2}$ von Pb bei 325°C eine minimale Schwingungsamplitude A_{min}=0,41 Å, also genau die Größe des Überlapps.

Am Schmelzpunkt können also in einer Art Kettenreaktion über solche Sprünge leicht Löcher in den Kristall einwandern, bis das Kristallgefüge "zusammenbricht".

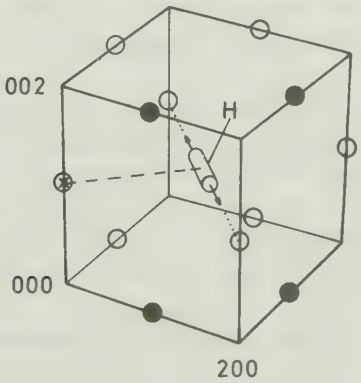

Abbildung (31)

Betrachtet man nun die in Abb.(31) schematisch dargestellte Form des ersten Teils der Koordinationsstatistik (bezeichnet mit H), so scheint der Ausläufer in [110] -Richtung auf den ersten Blick die oben beschriebenen Kaplow'schen Sprünge zu den Nachbaratomen (201) bzw. (021) wiederzugeben, behindert durch die vier schwarz gezeichneten Atome (100), (210), (102) und (212), bzw. durch die weiß gezeichneten (010), (012), (120), (122).
Da solche Sprünge jedoch in alle Richtungen nächster Nachbarn des betrachteten Atoms gehen können, kommt mit gleicher Wahrscheinlichkeit auch ein Sprung des (111)-Atoms in Richtung auf das Atom (102) vor. Die Barriere wird in diesem Fall gebildet von den Atomen (201), (212), (012) sowie dem Bezugsatom bei (001), das beim Sprung natürlich etwas weggedrückt wird. Vom Bezugsatom aus gesehen würde diese Sprungrichtung des (111)-Atoms eine Komponente in [001] -Richtung haben, ebenso wie ein Sprung in Richtung auf das (012)-Atom. Die Fundamentalstatistik müßte also mehr die Form eines Scheibchens haben.

Eine einfache Erklärung für die Stäbchenform der Statistik ergibt sich aus der Annahme, daß sich das Atom (111) von der Mitte des Würfels in Abb. (31) bevorzugt in Richtung auf die Zentren der Würfelflächen bewegt.
Sei b der Betrag, um den sich z.B. das (111)-Atom in $[0\bar{1}0]$ -Richtung bewegt, so wird das Bezugsatom bei (001) dabei um ca den gleichen Betrag in $[\bar{1}00]$-Richtung weggedrückt. Von diesem aus gesehen resultiert somit eine Bewegung des (111)-Atoms in $[1\bar{1}0]$ -Richtung, deren Projektion auf die $[0\bar{1}0]$-Richtung den Betrag b hat.
Der Betrag der Bewegung in $[1\bar{1}0]$ -Richtung muß also ungefähr $\sqrt{2}$ b sein.
Bei einer Bewegung des (111)-Atoms in [001] -Richtung um den Betrag b wird die Position des Bezugsatoms dagegen nicht beeinflußt, sodaß sich ein Breitenver-

hältnis $b_{1\alpha}:c_{1\alpha}$ von $\sqrt{2} = 1{,}4$ ergibt.

Die Stäbchenform widerspricht also in keiner Weise der Symmetrie des kubisch flächenzentrierten Gitters.

Eine weitere Begründung für die Stäbchenform der Statistik erhält man, wenn man den Einfluß von äußeren Kräften auf den in Abb. (31) dargestellten Würfel betrachtet (solche Kräfte können z.B. durch Fluktuationen des Drucks in der Schmelze auftreten).
Drückt man den Würfel nämlich längs der [001] -Richtung zusammen, so liefert dies keine Verschiebung des (111)-Atoms in [001]- oder $[1\bar{1}0]$-Richtung bezüglich des (001)-Atoms. Ein Zusammendrücken des Würfels längs der [010]-Richtung ergibt dagegen eine Verschiebung des (111)-Atoms mit einem Anteil in $[1\bar{1}0]$-Richtung. Der Anteil in [001]-Richtung bleibt Null, sodaß auch hier wieder eine stärkere Verbreiterung der Statistik in $[1\bar{1}0]$-Richtung zu erwarten ist.
Aus der Tatsache, daß die Struktur der Schmelze nach dem Modell des idealen Parakristalls beschrieben werden kann, und aus der Arbeit von Kaplow et al., die eine plötzliche Zunahme der Leerstellenkonzentration am Schmelzpunkt begründet, ergibt sich eine Möglichkeit, die Vorgänge am Schmelzpunkt zu beschreiben:

Unterhalb des Schmelzpunktes, wo die Zahl der Löcher noch gering ist, haben alle Atome des Gitters die gleiche Umgebung. Sie bewegen sich alle in dem (näherungsweise) gleichen Potential $U(\underline{r})$, nämlich der Summe der Paarpotentiale $\phi_\nu(\underline{r} - \underline{r}_\nu)$ der umgebenden Atome. Führt man nun statistisch Löcher in das Gitter ein, so wird $U(\underline{r})$ für die Atome in der Umgebung der Löcher verzerrt. Ist die Zahl der Löcher so groß, daß jedes Atom im Mittel in der "Reichweite" eines Loches liegt, d.h. daß im Mittel jedes $U(\underline{r})$ spürbar verzerrt wird, so kann von einem Idealgitter nicht mehr gesprochen werden.

Da die Verteilung der Löcher statistisch ist, wird sich U(r) und damit auch die Gleichgewichtslage bezüglich der Nachbarn von Atom zu Atom statistisch ändern. Dies ist aber gerade das Merkmal parakristalliner Störungen.
Nimmt man an, daß das in einem früheren Kapitel dieser Arbeit besprochene Morsepotential eine brauchbare Näherung für das Paarpotential in Blei ist, so läßt sich daraus die für das Schmelzen nötige Lochkonzentration abschätzen. Wie aus Abb. (19) ersichtlich, hat das Morsepotential merklich von Null verschiedene Werte bis ungefähr zum Abstand $\sqrt{3}$ s.
In einer Kugel mit diesem Radius liegen aber ca 40 Atome, sodaß die Forderung, daß im Mittel ein Loch in solch einem Bereich enthalten sein soll, zu einer Löcherkonzentration von ca 2,5% führt, in guter Übereinstimmung mit der Abnahme der Koordinationszahl (ca 2,5%) am Schmelzpunkt, die sich aus der parakristallinen Anpassung ergibt (siehe Tabelle (2)).

In ähnlicher Weise wurde der Schmelzvorgang schon von B.Eckstein (10) skizziert, die die Löcher- bzw. Defektkonzentration in der Schmelze aus dem Dichtesprung berechnete.

Den gleichen Effekt, wie die "normalen" Gitterdefekte (Löcher, Zwischengitteratome etc.) haben übrigens auch die parakristallinen Störungen selbst auf U(r), da durch sie ja von der Definition her die Umgebung und somit die Gleichgewichtslage für jedes Atom geändert wird.

Dies erklärt den Effekt der Unterkühlbarkeit.

Es genügt eben nicht, daß mit sinkender Temperatur das ungestörte Gitter plötzlich energetisch günstiger wird, um das Erstarren zu bewirken, vielmehr muß eine hinreichende Wahrscheinlichkeit dafür bestehen, daß in einem Bereich von der Größe eines Keims die Atome zufällig re-

gelmäßig geordnet sind. Da die Zahl der Keime in der Bleischmelze jedoch sehr gering und ihr Einfluß auf die Atomverteilungskurve entsprechend schwach ist, kann eine Abschätzung der Keimkonzentration mit Hilfe des parakristallinen Strukturmodells nur sehr ungenau durchgeführt werden:
Nimmt man an, daß die mittlere Schwankungsbreite der ersten Koordinationsstatistik im Festkörper kurz unterhalb des Schmelzpunktes den Bereich bzgl. des Zentralatoms definiert, in dem sich ein Nachbaratom aufhalten muß, um als "geordnet" zu gelten und bezeichnet man mit ε die Wahrscheinlichkeit für ein Atom der Schmelze, in diesem Sinne geordnet zu sein, so läßt sich ε aus den in Tabelle (2) angegebenen Schwankungsbreiten der Fundamentalstatistiken H berechnen mittels

$$\varepsilon = \frac{1}{H_{1\text{fest}}^{\max}} \int H_{1\text{fl.}}(\underline{r})\, H_{1\text{fest}}(\underline{r})\, d^3r \ .$$

Es ergibt sich ein Wert von ungefähr 0,1 (die mittleren Schwankungsbreiten in drei Raumrichtungen verdoppeln bis verdreifachen sich ungefähr am Schmelzpunkt; ihr Produkt verzehnfacht sich also).
Die Wahrscheinlichkeit, daß das Zentralatom zwölf geordnete Nachbarn hat, ist dann ε^{12}.
Für die Wahrscheinlichkeit, daß sich der geordnete Bereich um das Zentralatom bis ca 2s erstreckt, was der "Reichweite" des oben genannten Morsepotentials entspricht (das Potential ist dort gerade auf Null abgesunken), liefert das parakristalline Modell ε^{24}. Betrachtet man einen Bereich dieser Größe als Kristallisationskeim, so ist also die Wahrscheinlichkeit, daß ein Atom solch einen Keim um sich herum aufgebaut hat, ungefähr 10^{-24}.
Bei ca 10^{24} Atomen pro Mol ergibt sich eine Keimkonzentration von 1 pro Mol.

Mannchen und Schuster (28) haben die Unterkühlbarkeit von Pb zu ca $0,5^{o}C$ für ein halbes Mol bestimmt, wobei die Schwankungsbreite dieses Wertes etwa die gleiche Größe hat wie der Wert selber.
Das heißt, daß in einer Serie von Versuchen einige Proben unterkühlbar sind und einige nicht. Dies läßt sich wiederum so interpretieren, daß in einigen Proben zufällig bereits ein Keim vorhanden war und in anderen nicht. Bei einer Keimkonzentration von ca 10^{-3} pro Mol müßte sich praktisch jede Probe unterkühlen lassen. Bei einer Keimkonzentration von 10^{3} pro Mol dagegen sollte eine Unterkühlbarkeit nicht mehr feststellbar sein.
Angesichts der Ergebnisse von Mannchen und Schuster ist also eine Keimkonzentration zu erwarten, die zwischen diesen beiden Werten liegt.
Der nach dem parakristallinen Modell berechnete Wert befindet sich somit zwar in einer vernünftigen Größenordnung, doch ist selbst diese zur Zeit nur innerhalb weiter Grenzen bestimmbar.
Eine Änderung von ε um 10% liefert für die Keimkonzentration bereits einen Faktor 10.
Große relative Änderungen in der Keimkonzentration wirken sich also auf die Breiten der Fundamentalstatistiken und damit auf die Atomverteilungskurve und die zugehörige Streuintensität nur sehr schwach aus. Eine Überhitzung der Schmelze, die ja bekanntlich einen Einfluß auf die Unterkühlbarkeit hat, sollte also an der Flüssigkeitsstruktur kaum etwas ändern. Eine kleine Änderung der Streuintensität in Abhängigkeit von der Überhitzung der Schmelze wurde bisher auch nur für flüssiges Hg von Waseda et al. (42) festgestellt, aber auch hier ist der Effekt noch umstritten.

Die dreidimensionale Analyse der Atomverteilungskurven einatomiger Flüssigkeiten nach dem Modell des idealen Parakristalls liefert, wie in dieser Arbeit gezeigt wurde, Informationen über die Nahordnung in der Schmelze, die den bisher angewandten eindimensionalen Methoden verborgen blieben.

Inwieweit diese zusätzlichen Informationen zu einem besseren Verständnis anderer Flüssigkeitseigenschaften beitragen, kann zur Zeit noch nicht abgeschätzt werden. Hier ist erst noch weitere theoretische und experimentelle Arbeit erforderlich.

18. ZUSAMMENFASSUNG

Als Beitrag zur Aufklärung der Struktur einatomiger Flüssigkeiten wurde die Röntgenstreuintensität von geschmolzenem Blei bei 350, 450 und 550°C gemessen. Um systematische Fehler weitgehend auszuschalten, wurde für das gravitationssymmetrische Diffraktometer (GSD) der Firma Seifert (Hamburg) ein neues Justierverfahren entwickelt. Die (h00)-Reflexe eines NaCl-Einkristalls konnten nach der Justierung mit einem Winkelfehler von maximal 1‰ gemessen werden. Die zur Überprüfung der Justierung gemessene Streuintensität von Hg bei Zimmertemperatur stimmt gut mit den von Peemöller (31) gemessenen Werten überein.

Mit Hilfe eines NaCl-Einkristalls wurde das Reflexionsvermögen des Monochromators in Abhängigkeit von der Wellenlänge bestimmt. Es zeigte sich, daß diese Reflexionskurve so schmal ist, daß die vom Präparat ausgehende Comptonstrahlung von Pb nicht berücksichtigt zu werden brauchte.

Nach Durchführung der nötigen Korrekturen und der Normierung wurden die geglätteten Intensitätskurven von Pb bei den drei Temperaturen Fourier-transformiert. Die resultierende Atomverteilungskurve (AVK) wurde von Hand geglättet und auf diese Weise von den Wellungen, die hauptsächlich auf Abbrucheffekt zurückzuführen sind, befreit.

Der Vergleich der AVK bei 350°C mit den Ergebnissen von Averbach (26) (Röntgenmessung) und North, Enderby und Egelstaff (30) (Neutronenmessung) ergab, daß die eigene Messung ungefähr das Mittel der beiden anderen darstellt.

Die Atomverteilungskurven bei den drei Temperaturen, sowie eine Messung von Kaplow et al. (25) an festem Blei kurz unterhalb des Schmelzpunktes wurden be-

nutzt, um mit Hilfe eines Morsepotentials, dessen Parameter von Girifalco (14) für festes Blei am absoluten Nullpunkt angepasst wurden, folgende Größen zu berechnen:

1. Die potentielle Energie des Festkörpers kurz unter dem Schmelzpunkt
2. Die Schmelzwärme
3. Die spezifische Wärmekapazität der Schmelze
4. Die Viskosität
5. Die Aktivierungsenergie für viskoses Fliessen
6. Die Oberflächenspannung.

Für die Berechnung der letzten drei Größen wurde eine Theorie von Born und Green (3) benutzt. Um die Gültigkeit dieser Theorie für Metallschmelzen zu überprüfen, wurde die Größe

$$\frac{\gamma}{\mu}\left(\frac{A}{T}\right)^{1/2}$$

(γ Oberflächenspannung, μ Viskosität, A Atomgewicht, T Temperatur), die nach der Theorie eine Stoff- unabhängige Konstante sein sollte, für acht Metalle mit Hilfe experimenteller Werte aus der Literatur berechnet. Die Übereinstimmung mit dem theoretischen Wert ist gut. Entsprechend gut ist auch die Übereinstimmung der nach dieser Theorie berechneten Werte für die Viskosität, die Aktivierungsenergie für viskoses Fließen und die Oberflächenspannung mit den experimentellen Daten. Da diese jedoch alle um 20% und mehr streuen und die theoretischen Werte außerdem sehr unempfindlich auf Änderungen des Potentials reagieren, lassen sich anhand dieser Größen Fehler in der Form des Potentials oder eine eventuelle Temperaturabhängigkeit desselben nicht nachweisen.

Dagegen wurde die spezifische Wärmekapazität der Schmelze um einen Faktor 2 und die Schmelzwärme um einen Faktor 4 zu groß berechnet. An diesen Diskrepanzen ändert auch eine Variation der Potentialform in weiten Grenzen nichts, sodaß auf eine Konfigurationsabhängigkeit des Potentials geschlossen wird. Diese Konfigurationsabhängigkeit könnte auch den vergleichsweise geringen Fehler von 8% erklären, den die Berechnung der potentiellen Energie des Festkörpers am Schmelzpunkt aus Daten vom absoluten Nullpunkt liefert.

Weiterhin wurden nach dem Modell des Parakristalls von R.Hosemann (18) synthetische Atomverteilungskurven errechnet und mit den experimentellen verglichen.In Anlehnung an ein von W.Vogel (40) zur Beschreibung parakristalliner Störungen in Festkörpern entwickeltes Verfahren wurden diese Rechnungen für Blei zum ersten Mal dreidimensional durchgeführt.

Ebenfalls zum ersten Mal gelang es so, den gesamten Verlauf der Atomverteilungskurve einer einatomigen Flüssigkeit bis zum fünffachen Abstand nächster Nachbarn, ausgehend von einem gestörten kubisch flächenzentrierten Gitter, richtig zu beschreiben. Insbesondere wird auch das Abstandsverhältnis der ersten beiden Maxima der Atomverteilungskurve richtig wiedergegeben und damit das wesentlichste Argument gegen die Beschreibung der Flüssigkeitsstruktur als gestörtes Festkörpergitter entkräftet. Die große Bedeutung dieser dreidimensionalen Berechnungen liegt vor allem darin, daß nur so exaktere Angaben über die Koordinationsstatistik erhalten werden können. Diese Statistik liefert dann unter anderem auch Einblicke in die dynamischen Vorgänge in der Schmelze. Zur Beschreibung der Lage und Form der ersten Koordinationsstatistik (also der Aufenthaltsstatistik nächster Nachbarn), die ja nach dem Modell des Parakristalls den gesamten Verlauf der Atomver-

teilungskurve bestimmt, waren sechs Parameter zu variieren. Die Parameter der besten Anpassung an die experimentellen Atomverteilungskurven ergaben folgendes Bild der ersten Koordinationsstatistik:

Der Schwerpunkt der Statistik ändert sich am Schmelzpunkt nicht. Der Dichtesprung am Schmelzpunkt ist also praktisch nur auf das Entstehen von Löchern zurückzuführen und nicht etwa auf eine plötzliche Vergrößerung der Gitterkonstanten.
Entsprechend sinkt auch die erste Koordinationszahl (die ja nur ausgehend vom Gitterbegriff eindeutig und sinnvoll definiert werden kann) von 12 (im Festkörper) auf 11,7 (in der Schmelze bei 350°C).Dies Absinken der Koordinationszahl setzt sich mit steigender Temperatur fort. Die Analyse nach dem parakristallinen Modell liefert eine Abnahme der Koordinationszahl um ca 1% je 100°C (allerdings ist dieser Wert nur als untere Grenze zu betrachten).

Nimmt man an, daß die Schmelze aus Clustern im Sinne von Darwin (47) besteht, so läßt sich aus der Form der Fundamentalstatistik die mittlere Größe dieser Mikroparakristallite abschätzen.
Ergebnis dieser Abschätzung ist, daß solch ein Cluster im Mittel aus ca 13 Atomen besteht (unabhängig von der Temperatur der Schmelze).

Weiterhin wird in dieser Arbeit erstmalig gezeigt, daß die Fundamentalstatistik in der Schmelze nicht rotationssymmetrisch um den Koordinationsvektor ist, sondern senkrecht zum Koordinationsvektor in Richtung auf die übernächsten Nachbarn des Bezugsatom eine besonders starke Verbreiterung aufweist. Ausgehend vom Festkörpergitter (kubisch flächenzentriert) wird dieser Effekt damit erklärt, daß die Bewegungsmöglichkeiten der Atome in der Schmelze längs der [100] , [010] und [001] -Richtung besonders groß sind.

Es wird weiter gezeigt, daß das Auftreten parakristalliner Störungen durch die plötzliche Zunahme der Leerstellenkonzentration am Schmelzpunkt begründet werden kann, und daß diese Störungen auch für den Effekt der Unterkühlbarkeit der Schmelze verantwortlich gemacht werden können.
Anhand der gefundenen Koordinationsstatistik wird diskutiert, weshalb der Einfluß der Keimkonzentration auf die Form der Atomverteilungskurve so gering ist.
Eine ungefähre Abschätzung der Größenordnung der Keimkonzentration ist durch die Kombination des parakristallinen Strukturmodells mit der "Reichweite" des oben genannten Morsepotentials möglich. Für Blei bei 350°C ergibt sich eine Keimkonzentration von ca 1 Keim pro Mol.
In welchem Maße die verfeinerte Kenntnis der Flüssigkeitsstruktur, die sich aus der dreidimensionalen Analyse der Atomverteilungskurve ergibt, ein besseres Verständnis weiterer Eigenschaften einatomiger Flüssigkeiten nach sich zieht, ist im Augenblick noch nicht abzusehen.

19. L I T E R A T U R V E R Z E I C H N I S

1. L.E.Ballentine, J.C.Jones
   Can.J.Phys. 51, 1831 (1973)
   Relationship between pair potentials and distribution functions

2. J.Barker, D.Henderson
   Ann.Rev.Phys.Chem. 23, 439 (1972)
   Theorie of liquids

3. M.Born, F.Green
   Proc.Roy.Soc. A190, 455 (1974)
   A general kinetic theory of liquids

4. Chemical Rubber Co., Cleveland/Ohio (1970)
   Handbook of Chemistry and Physics
   (51^{th} Edition)

5. G.Cordoba, C.R.Brooks
   Phys.Stat.Sol. 7a, 503 (1971)
   The heat capacity of Pb from 300 to 850^{o}K

6. D.T.Cromer, J.B.Mann
   Acta Cryst. A24, 312 (1968)
   X-ray scattering factors computed from numerical Hartree-Fock wave functions

7. C.H.Dauben, D.H.Templeton
   Acta Cryst. 8, 841 (1955)
   A table of dispersion corrections for X-ray scattering of atoms

8. P.Debeye, H.Menke
Erg.Techn.Rö.Kunde II, 1, (1931)
Untersuchung der molekularen Ordnung in Flüssigkeiten mit Röntgenstrahlen

9. M.Drechsler, J.F.Nicholas
J.Phys.Chem.Sol. 28, 2597 (1867)
Distribution of the lattice energie in cubic crystals and its variation with compression or expansion

10. B.Eckstein
Rev.Int.Hautes Temp.Refr. 4, 51 (1967)
Point defects in melts

11. P.A.Egelstaff
Academic Press, London (1967)
An introduction to the liquid state

12. H.S.Green
North Holland Publishing Co., Amsterdam (1952)
Molecular theory of fluids

13. W.van der Grinten
Phys.Z. 34, 609 (1933)
Temperauteinfluß und Verwendung von monochromatischer Strahlung bei der Streuung von Röntgenstrahlen an Tetrachlorkohlenstoffgas

14. L.A.Girifalco, U.G.Weizer
Phys.Rev. 114, 687 (1959)
Application of the Morse Potential function to cibic metals

15. W.A.Harrison
Phys.Rev. 139, A179 (1965)
Model pseudopotential and the Kohn effekt in Pb

16. R.Hosemann, G.Schoknecht
Z.Naturforsch. 12a, 932 (1957)
Röntgenkristallstrukturanalyse mit Faltungsintegralen

17. R.Hosemann, K.Lemm, H.Krebs
Z.Phys.Cchem. 41, 314 (1964)
Der Abbrucheffekt und sein Einfluß auf die Atomverteilungskurven von amorphen Stoffen und Flüssigkeiten

18. R.Hosemann
Z.f.Phys. 128, 465 (1950)
Der ideale Parakristall und die von ihm gestreute kohärente Röntgenstrahlung

19. R.Hosemann, D.Bialas, A.Schönfeld, W.Wilke, D.Weick
Advances in Materials, Pergamon Press, 81 (1966)
Paracrystalline lattice distortions in Fe-Al alloys

20. R.Hosemann, W.Wilke
Faserforschung und Textiltechnik 15 (11), 521 (1964)
Die parakristalline Struktur des Polyäthylens

21. R.Hosemann
Endeavour 32, 99 (1973)
Parakristalle in Biopolymeren und synthetischen Polymeren

22. R.Hosemann
Chem.Ing.Techn. 42, 1325 (1970)
Parakristalline Phasen

23. R.Hosemann, S.N.Bagchi
North Holland Publishing Co., Amsterdam (1962)
Direct analysis of diffraction by matter

24. H.D.Johnson, P.Hutchinson, N.H.March
Proc.Roy.Soc. 282A, 283 (1964)
Ion-ion oszillatory potentials in liquid metals

25. R.Kaplow, B.L.Averbach, S.L.Strong
J.Phys.Chem.Sol. 25, 1195 (1964)
Pair correlations in solid lead near the melting temperature

26. R.Kaplow, S.L.Strong, B.L.Averbach
Phys. Rev. 138, 5A (1965)
Radial density functions for liquid Hg and Pb

27. K.Lemm
Diss., FU-Berlin (1966)
Einatomige Flüssigkeiten als polyparakristalline Strukturen

28. W.Mannchen, G.Schuster
Z.Phys.Chem. 233. 296 (1966)
Das Unterkühlungsverhalten von Bi und Pb

29. H.Menke
Phys.Z. 33, 593 (1932)
Röntgeninterferenzen in Flüssigkeiten

30. D.M.North, J.E.Enderby, P.A.Egelstaff
J.Phys.Chem. Ser.2, Vol.1 (1968)
The structure factor for liquid metals

31. H.Peemöller
Diss., FU-Berlin (1970)
Beiträge zur Klärung des atomaren Aufbaus von Flüssigkeiten. Ergebnisse der Röntgenstrukturanalyse mittels Weit- und Kleinwinkelstreuung

32. H. Peemöller
Dipl.Arbeit, FU-Berlin (1967)
Streuung von Röntgenstrahlen an flüssigem Hg

33. J.A.Prins, H.Petersen
Physica 3, 147 (1936)
Theoretical diffraction patterns corresponding to some simple types of molecular arrangements in liquids

34. H.Ruppersberg
Rev.Int.Hautes Temp.Refr. 4, 113 (1967)
Vergleich der Atomverteilungskurven von flüssigen und festen Metallen

35. H.Ruppersberg, H.Wehr
Phys.Lett. 40A, 31 (1972)
Attempt to calculate the Ion-ion potential from diffraction data of liquid Al

36. H.Schenk, M.Frohberg, K.Hoffmann
Arch.Hüttenwesen 34, 2 (1963)
Beitrag zur Messung der Viskosität metallischer Schmelzen bei hohen Temperaturen

37. S.Steeb
Fortschr.Chem.Forsch. 10, 473 (1968)
Geschmolzene Metalle und Legierungen, Struktur und Eigenschaften

38. S.L.Strong, R.Kaplow
J.Chem.Phys. 45, 1840 (1966)
Relationship between pair potentials and distribution functions

39. H.Temperly, J.Rowlinson, G.Rushbrooke (Ed.)
North Holland Publishing Co., Amsterdam (1968)
Physics of simple liquids

40. W.Vogel
Diss., FU-Berlin (1971)
Röntgenographische Untersuchung von Fehlordnungen in manganreichen Manganferriten mit Jahn-Teller-Störungen

41. B.E.Warren, N.S.Gingrich
Phys.Rev. 46, 368 (1934)
Fourier-integral analysis of X-ray powder patterns

42. Y.Waseda, T.Iida, K.Suzuki, S.Takeuchi
Phys.Lett. 29A, 5 (1969)
On the structure of liquid Mercury

43. G.Willmann
Diss., FU-Berlin (1971)
Berechnung radialer Atomverteilungskurven einatomiger Flüssigkeiten mit Hilfe des idealen Parakristalls

44. J.Wilson
Met.Rev. 10, 381 (1965)
The structure of liquid metals and alloys

45. F.Zernike, J.A.Prins
Z.Phys. 41, 184 (1927)
Die Beugung von Röntgenstrahlen in Flüssigkeiten als Effekt der Molekülordnung

46. K.Sagel
Springer Verlag (1958)
Tabellen zur Röntgenstrukturanalyse

47. C.G.Darwin
Philos.Mag. 27, 315 und 675 (1914)

48. C.Kittel
John Wiley & Sons, Inc., New York (1967)
Introduction to Solid State Physics

20. A N H A N G

Normierte Streuintensität von Blei

(Computerausgabe ungeglättet)

$s\ \left[\text{Å}^{-1}\right]$	i(s) (350°C)	i(s) (450°C)	i(s) (550°C)
0.00	-1.00000	-1.00000	-1.00000
0.05	-0.99990	-0.99988	-0.99988
0.10	-0.99962	-0.99954	-0.99952
0.15	-0.99913	-0.99896	-0.99891
0.20	-0.99846	-0.99814	-0.99807
0.25	-0.99759	-0.99709	-0.99697
0.30	-0.99651	-0.99580	-0.99563
0.35	-0.99524	-0.99426	-0.99403
0.40	-0.99376	-0.99248	-0.99218
0.45	-0.99207	-0.99045	-0.99006
0.50	-0.99017	-0.98815	-0.98767
0.55	-0.98805	-0.98560	-0.98501
0.60	-0.98570	-0.98277	-0.98207
0.65	-0.98313	-0.97966	-0.97884
0.70	-0.98031	-0.97627	-0.97531
0.75	-0.97726	-0.97259	-0.97148
0.80	-0.97395	-0.96860	-0.96733
0.85	-0.97039	-0.96431	-0.96286
0.90	-0.96656	-0.95969	-0.95806
0.95	-0.96246	-0.95475	-0.95292
1.00	-0.95807	-0.94947	-0.94742
1.05	-0.95340	-0.94384	-0.94157
1.10	-0.94843	-0.93785	-0.93533
1.15	-0.94315	-0.93149	-0.92872
1.20	-0.93756	-0.92475	-0.92171
1.25	-0.93165	-0.91762	-0.91429
1.30	-0.92540	-0.91009	-0.90620

s $\left[\text{Å}^{-1}\right]$	i(s) (350°C)	i(s) (450°C)	i(s) (550°C)
1.35	-0.91880	-0.90214	-0.89770
1.40	-0.91084	-0.89377	-0.88430
1.45	-0.89860	-0.87862	-0.86621
1.50	-0.88208	-0.85735	-0.84186
1.55	-0.86117	-0.83058	-0.81321
1.60	-0.83345	-0.79953	-0.77554
1.65	-0.79915	-0.75820	-0.72809
1.70	-0.75196	-0.70236	-0.66252
1.75	-0.68277	-0.62182	-0.57307
1.80	-0.58045	-0.50496	-0.45197
1.85	-0.45308	-0.35480	-0.28859
1.90	-0.27467	-0.16449	-0.07726
1.95	-0.02140	0.10370	0.18503
2.00	0.34630	0.45208	0.48721
2.05	0.83314	0.85254	0.81915
2.10	1.32240	1.20377	1.11817
2.15	1.63409	1.43766	1.26178
2.20	1.65650	1.48077	1.25226
2.25	1.48301	1.32742	1.13657
2.30	1.17543	1.06123	0.92746
2.35	0.81928	0.78623	0.67023
2.40	0.53564	0.53928	0.45134
2.45	0.32324	0.32821	0.28859
2.50	0.17010	0.17753	0.16387
2.55	0.05715	0.08160	0.07204
2.60	-0.04746	0.00634	-0.02465
2.65	-0.12546	-0.06913	-0.09534
2.70	-0.18684	-0.14090	-0.12453
2.75	-0.24535	-0.20197	-0.15216
2.80	-0.29633	-0.24354	-0.21039
2.85	-0.33272	-0.27780	-0.27313
2.90	-0.35944	-0.31191	-0.30411
2.95	-0.38622	-0.34737	-0.33984
3.00	-0.40868	-0.37507	-0.36862

$s\ \left[\text{Å}^{-1}\right]$	i(s) (350°C)	i(s) (450°C)	i(s) (550°C)
3.05	-0.43256	-0.38486	-0.38288
3.10	-0.43821	-0.38880	-0.38906
3.15	-0.43520	-0.38503	-0.38273
3.20	-0.42464	-0.38601	-0.36362
3.25	-0.40418	-0.37289	-0.34278
3.30	-0.37784	-0.35639	-0.32724
3.35	-0.35940	-0.32452	-0.31609
3.40	-0.32802	-0.28466	-0.28546
3.45	-0.28339	-0.24552	-0.24661
3.50	-0.23474	-0.20430	-0.21192
3.55	-0.17515	-0.15700	-0.17811
3.60	-0.10917	-0.10423	-0.12235
3.65	-0.05630	-0.04895	-0.05956
3.70	-0.00357	0.01039	0.00233
3.75	0.05519	0.06028	0.04884
3.80	0.11447	0.11351	0.07988
3.85	0.16860	0.15877	0.13037
3.90	0.21149	0.20608	0.16920
3.95	0.24350	0.23501	0.18970
4.00	0.26397	0.25934	0.22829
4.05	0.28495	0.27720	0.23778
4.10	0.29433	0.27755	0.22974
4.15	0.29059	0.27511	0.22010
4.20	0.26571	0.27673	0.23069
4.25	0.24209	0.25448	0.22732
4.30	0.21875	0.22694	0.20418
4.35	0.17774	0.21034	0.17537
4.40	0.14146	0.17520	0.14238
4.45	0.11692	0.12934	0.09537
4.50	0.06917	0.08862	0.04521
4.55	0.03255	0.06003	0.02326
4.60	-0.00122	0.03289	0.01149
4.65	-0.04536	0.00397	0.00031
4.70	-0.08154	-0.02492	-0.02373

$s\ \left[\text{Å}^{-1}\right]$	$i(s)$ (350°C)	$i(s)$ (450°C)	$i(s)$ (550°C)
4.75	-0.09257	-0.06325	-0.05171
4.80	-0.11249	-0.08715	-0.08233
4.85	-0.13900	-0.10669	-0.10318
4.90	-0.16027	-0.11457	-0.11697
4.95	-0.16431	-0.11382	-0.13272
5.00	-0.17210	-0.12338	-0.13349
5.05	-0.17966	-0.13873	-0.13332
5.10	-0.18856	-0.14295	-0.12917
5.15	-0.17601	-0.14080	-0.12320
5.20	-0.15991	-0.13333	-0.11942
5.25	-0.15122	-0.11175	-0.12564
5.30	-0.14039	-0.09692	-0.12019
5.35	-0.12994	-0.08703	-0.10566
5.40	-0.10498	-0.08209	-0.09633
5.45	-0.07697	-0.06431	-0.07865
5.50	-0.04252	-0.03920	-0.04239
5.55	-0.01862	-0.02045	-0.00934
5.60	0.00457	0.00002	-0.00447
5.65	0.02121	0.01505	0.00201
5.70	0.03367	0.03804	0.03682
5.75	0.06202	0.07097	0.05445
5.80	0.08668	0.08539	0.05557
5.85	0.10187	0.09682	0.05842
5.90	0.10552	0.11191	0.06179
5.95	0.10843	0.12764	0.08584
6.00	0.10595	0.12886	0.10654
6.05	0.10960	0.11716	0.10496
6.10	0.11499	0.10404	0.08411
6.15	0.11171	0.11066	0.07299
6.20	0.10306	0.10748	0.07586
6.25	0.09923	0.10907	0.07273
6.30	0.08234	0.09437	0.07813
6.35	0.07536	0.07909	0.07198
6.40	0.06299	0.07181	0.07188

$s\ [\text{Å}^{-1}]$	i(s) (350°C)	i(s) (450°C)	i(s) (550°C)
6.45	0.04980	0.06844	0.05919
6.50	0.02658	0.05740	0.03424
6.55	-0.00364	0.04324	0.02544
6.60	-0.01772	0.02204	0.01981
6.65	-0.00473	0.01142	0.00391
6.70	-0.00516	0.00027	-0.02574
6.75	-0.01692	-0.01320	-0.01629
6.80	-0.03774	-0.02517	-0.01224
6.85	-0.05459	-0.02240	-0.03868
6.90	-0.05765	-0.02334	-0.04350
6.95	-0.05548	-0.02119	-0.04718
7.00	-0.05178	-0.03650	-0.06326
7.05	-0.05604	-0.04407	-0.06649
7.10	-0.05905	-0.04300	-0.04583
7.15	-0.06150	-0.04113	-0.03534
7.20	-0.05110	-0.03396	-0.04053
7.25	-0.04547	-0.02870	-0.04771
7.30	-0.04681	-0.02571	-0.03658
7.35	-0.03380	-0.02070	-0.03703
7.40	-0.02460	-0.02210	-0.03206
7.45	-0.00748	-0.01793	-0.01788
7.50	0.00155	-0.00541	-0.00582
7.55	0.00609	-0.00080	-0.01356
7.60	0.02667	0.00784	0.00064
7.65	0.04450	0.02081	0.01630
7.70	0.04699	0.02880	0.01994
7.75	0.04970	0.03852	0.02409
7.80	0.06278	0.04325	0.03946
7.85	0.06471	0.04336	0.05705
7.90	0.05299	0.04272	0.04474
7.95	0.05642	0.05529	0.04258
8.00	0.06664	0.06228	0.05693
8.05	0.08031	0.05692	0.04701
8.10	0.08383	0.04831	0.03035

s [Å^{-1}]	i(s) (350°C)	i(s) (450°C)	i(s) (550°C)
8.15	0.07862	0.04024	0.03869
8.20	0.07622	0.04665	0.04652
8.25	0.07280	0.05710	0.03978
8.30	0.05427	0.06133	0.02627
8.35	0.03409	0.03815	0.02628
8.40	0.02951	0.01634	0.03688
8.45	0.04202	0.02081	0.04859
8.50	0.03778	0.02624	0.03048
8.55	0.03026	0.03575	0.01397
8.60	0.02427	0.03851	0.01042
8.65	0.01702	0.03138	0.00181
8.70	0.00771	0.00903	0.01276
8.75	0.00028	-0.00664	0.01698
8.80	-0.00673	-0.01582	0.02058
8.85	-0.01533	-0.01653	0.01820
8.90	-0.00966	-0.00600	-0.00191
8.95	-0.00392	-0.00673	-0.01253
9.00	-0.00439	-0.01146	-0.00613
9.05	-0.00119	-0.02053	-0.01506
9.10	-0.00878	-0.02192	-0.02363
9.15	-0.01928	0.01885	-0.02231
9.20	-0.02605	0.01384	-0.01658
9.25	-0.02214	0.01924	-0.01591
9.30	-0.01557	0.02623	-0.02103
9.35	-0.00763	0.01900	-0.02599
9.40	-0.00416	0.01578	-0.02312
9.45	0.01306	-0.01230	-0.01371
9.50	0.00212	-0.00172	-0.00920
9.55	-0.00306	0.00064	-0.00926
9.60	0.00861	0.00614	-0.00731
9.65	0.02406	0.00380	-0.00637
9.70	0.02491	0.00502	0.00035
9.75	0.01475	0.00893	0.00894
9.80	0.01124	0.00916	0.00866

$s\ [\text{Å}^{-1}]$	i(s) (350°C)	i(s) (450°C)	i(s) (550°C)
9.85	0.01649	0.00521	0.01617
9.90	0.02131	0.00971	0.00686
9.95	0.02604	0.02610	-0.00708
10.00	0.03403	0.02891	0.00020
10.05	0.03875	0.01286	0.02023
10.10	0.04246	0.00515	0.02237
10.15	0.03458	0.01085	0.02324
10.20	0.02604	0.00780	0.02496
10.25	0.02247	0.00570	0.03342
10.30	0.02499	0.00887	0.02858
10.35	0.02436	0.01788	0.02918
10.40	0.02668	0.02111	0.02929
10.45	0.00351	0.01447	0.03512
10.50	-0.01581	-0.00029	0.03551
10.55	0.00008	-0.01659	0.02354
10.60	-0.00381	-0.02332	0.01662
10.65	-0.02108	-0.02426	0.03333
10.70	-0.02461	-0.02509	0.03882
10.75	-0.01264	-0.02635	0.02153
10.80	-0.01046	-0.01170	0.01462
10.85	-0.01214	-0.00241	0.01323
10.90	0.00116	-0.00466	-0.00170
10.95	0.00475	-0.00839	-0.00668
11.00	0.00097	-0.01408	-0.00196
11.05	-0.01097	-0.01822	0.00381
11.10	-0.01511	-0.01598	0.00041
11.15	-0.02109	-0.01983	0.01008
11.20	-0.01453	-0.01295	0.03113
11.25	0.00303	-0.02876	0.03129
11.30	-0.00391	-0.01868	0.01317
11.35	-0.01349	-0.00921	-0.00746
11.40	-0.00964	0.00416	0.00631
11.45	-0.00549	0.01328	0.00240
11.50	-0.00129	0.00107	-0.00676

s $\left[\text{Å}^{-1}\right]$	i(s) (350°C)	i(s) (450°C)	i(s) (550°C)
11.55	0.00583	-0.01071	0.01160
11.60	0.00178	-0.01719	0.01640
11.65	0.01122	-0.02447	0.00838
11.70	0.00780	-0.02129	0.00771
11.75	0.00047	-0.02931	0.01529
11.80	0.00106	-0.02549	0.01862
11.85	0.00460	-0.01592	0.03203
11.90	0.01023	-0.01623	0.02406
11.95	0.01755	-0.02496	0.01258
12.00	0.01265	-0.01566	0.01825
12.05	0.00941	-0.00178	0.01295
12.10	0.01426	-0.00893	0.01806
12.15	0.01090	-0.01726	0.01701
12.20	-0.00500	-0.01889	0.00902
12.25	-0.00193	-0.01748	0.00558
12.30	0.00142	-0.01306	0.00127
12.35	0.00054	-0.00670	-0.00349
12.40	-0.00142	-0.00526	-0.00479
12.45	0.00051	-0.00280	-0.00103
12.50	0.00336	-0.00440	0.00184

Die vorliegende Arbeit wurde am Fritz - Haber - Institut der Max-Planck-Gesellschaft in Berlin-Dahlem unter der Anleitung von Prof.Dr.R. Hosemann angefertigt.
Herrn Professor Hosemann danke ich besonders für viele Anregungen und mannigfaltige Unterstützung.
Weiterhin danke ich Herrn Prof.Dr.H. Bradaczek für die Betreuung der Arbeit im Rahmen des Fachbereichs Chemie der Freien Universität Berlin.
Den Herren Dr.D. Weick und Dr.W. Vogel gilt mein Dank für viele anregende Diskussionen.
Frl. v.Dölln danke ich für die sorgfältige Durchführung der Zeichen- und Schreibarbeiten sowie für die Betreuung der Rechenprogramme.

L e b e n s l a u f

Am 15.September 1944 wurde ich als Sohn des kaufm.Angestellten Alfred Steffen und dessen Ehefrau Margarethe, geb. Güldenpfennig in Bad Landeck (Schlesien) geboren.
Die Grund- und Oberschule besuchte ich in Berlin, wo ich im Februar 1963 am Canisius Kolleg das Abitur bestand.
Danach begann ich mit dem Studium der Physik an der Freien Universität Berlin. Die Diplomvorprüfung bestand ich hier im Mai 1966 und im Januar 1970 auch die Diplomprüfung für Physik. Meine Promotionsarbeit entstand ebenso wie die Diplomarbeit unter Anleitung von Herrn Prof.Dr.R. Hosemann am Fritz - Haber - Institut der MPG in Berlin.

B. Ladewig - Dissertationsdruck - 1 Berlin 12 - Pestalozzistraße 106
Tel.: 3 12 88 85 - 3 13 81 98